

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610108739.X

[51] Int. Cl.

C08F 120/06 (2006.01)

C08F 8/16 (2006.01)

C08F 8/48 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100554290C

[22] 申请日 2006.8.10

[21] 申请号 200610108739.X

[30] 优先权

[32] 2005.8.11 [33] JP [31] 2005-233059

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 上田贤一 乙咩重男 前田顺启

中西秀高 和泉博子 长野英明

[56] 参考文献

JP1053547 A 1998.2.24

JP2001151814 A 2001.6.5

JP967310 A 1997.3.11

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 李贵亮

权利要求书 1 页 说明书 38 页

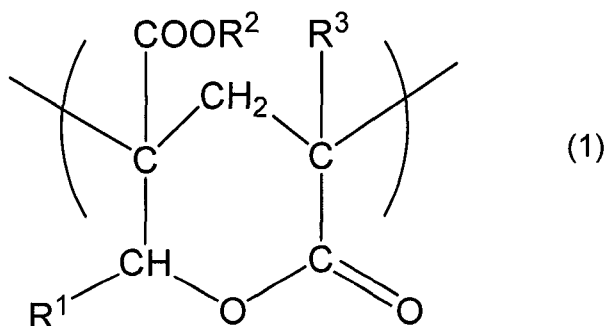
[54] 发明名称

异物少、难以凝胶化的含内酯环聚合物及其用途

[57] 摘要

本发明提供一种不仅透明性和耐热性优良，而且具有机械强度、成型加工性等的所希望的特性，同时特别是异物少、凝胶化难的含内酯环聚合物。在本发明的含内酯环聚合物中，平均粒径 50 μ m 以上的聚合物凝胶的含有量为 100 个/100g 以下，重均分子量为 50,000 ~ 170,000，和/或 280℃ 下加热 30 分钟后的粘度增加率为 2.0 倍以下。将这种聚合物加热造粒形成的成型材料，特别适用于例如，导光体、光学透镜、光学薄膜等的光学零件。

1、一种含内酯环聚合物，其特征在于，具有下述式（1）所示的内酯环结构，平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的聚合物凝胶的含有量为 100 个 / 100g 以下，重均分子量为 50,000~170,000，



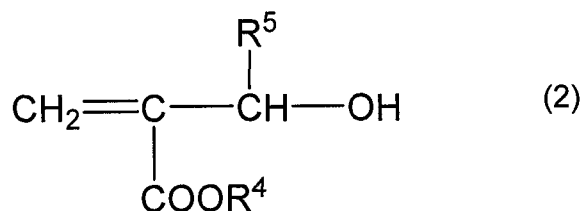
式中， R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基，另外，有机残基含有或不含有氧原子。

2、根据权利要求 1 所述的含内酯环聚合物，其中，在 280°C 下加热 30 分钟后的粘度增加率为 2.0 倍以下。

3、一种成型材料，其特征在于，由权利要求 1 或 2 所述的含内酯环聚合物经加热造粒而成。

4、一种光学零件，其特征在于，是选自由权利要求 3 所述的成型材料形成的导光体、光学透镜和光学薄膜中的光学零件。

5、2-羟甲基丙烯酸或其酯作为权利要求 1 或 2 所述的含内酯环聚合物的单体的应用，其中，所述 2-羟甲基丙烯酸或其酯由下述式（2）表示，并且在 90°C 下 2 小时加热试验后的浊度为 0.05 以下：



式中， R^4 和 R^5 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基含有或不含有氧原子。

异物少、难以凝胶化的含内酯环聚合物及其用途

技术领域

本发明涉及异物少、难以凝胶化的含内酯环聚合物及其用途。

背景技术

过去，作为具有透明性的树脂，已知甲基丙烯酸系树脂。甲基丙烯酸系树脂不仅透明性好，而且表面光泽和耐候性优良，而且能够获得机械强度、成型加工性、表面硬度的平衡，因此，被广泛用于汽车和家电制品等中的与光学相关的用途中。然而，由于甲基丙烯酸系树脂的玻璃化转变温度为 110℃ 左右，因此，难以用于要求耐热性的领域中。

作为具有透明性和耐热性、进而作为具有机械强度和成型加工性等各种特性的透明性耐热树脂，最近，有人提出通过使分子链中具有羟基和酯基的聚合物经内酯环化缩合反应而得到的含内酯环聚合物的多种方案。例如，通过使 2-羟甲基丙烯酸烷基酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物进行作为酯交换中的一种的脱醇反应，在同一分子内存在的羟基与酯基的缩合使其生成内酯环的聚合物。

含内酯环聚合物，在其制造时，当得到分子链中具有羟基和酯基的聚合物后，由于经过内酯环化缩合工序，因此，如果在聚合物链中存在支链，则容易在分子间引起脱醇反应，从而容易发生所谓的聚合物凝胶。

另外，以往的制造方法中，例如，专利文献 1 的实施例中记载的那样，通常，叔丁基型的过氧化物被用于聚合引发剂中，但这种聚合引发剂从聚合物分子链中夺取氢的能力强，由此引起聚合物分子链的支链或分子间交联，从而也容易发生聚合物凝胶。

进而，专利文献 2 的实施例中，记载了使用叔戊基型的过氧化物和偶氮系引发剂的实验例，但得到的聚合物，其重均分子量比较高，为 180,000~500,000，在这种分子量区域内，容易产生聚合物凝胶。

[专利文献 1] 特开 2000-230016 号公报

[专利文献 2] 特开 2005-146084 号公报

发明内容

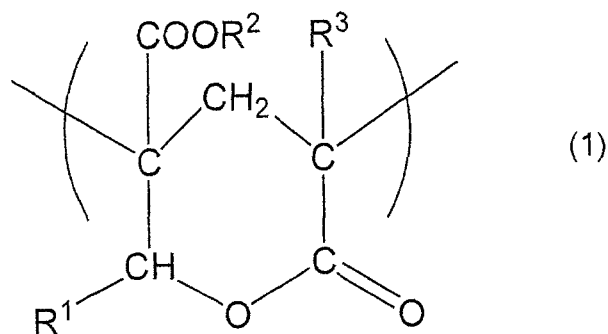
可是,例如,在光学薄膜等的光学用途中,异物存在于光学材料中是一个问题,必须尽可能减少异物。采用以往的制造方法得到的含内酯环聚合物,虽然具有优良光学特性的成型材料,但是聚合物凝胶作为异物存在于聚合物颗粒中,此外,在成型时加热,也会出现发生凝胶化的问题。因此,特别是在光学用途中,要求一种在聚合物造粒的阶段异物少、而且在成型时即使加热也难以引起凝胶化的成型材料。

在上述的情况下,本发明所要解决的课题就是,提供一种不仅透明性和耐热性优良,而且具有机械强度、成型加工性等所希望特性、同时特别是异物少、凝胶化难的含内酯环聚合物。

本发明者们进行了各种研究,结果发现,在制造含内酯环聚合物时,使用叔戊基型的过氧化物、偶氮系引发剂、活性自由基系引发剂等从聚合物分子链中夺取氢的能力低的聚合引发剂代替叔丁基型的过氧化物,而且通过将分子量限制在所规定的范围内,就可以抑制聚合物凝胶的生成,进而,作为成型材料使用的场合,即使施加热,例如,在挤出成型时使热滞留,也可以获得难以引起凝胶化并且聚合物凝胶量难以增加的含内酯环的聚合物,另外还发现,在制造含内酯环聚合物时,如果单体使用采用特定方法精制的 2-羟甲基丙烯酸酯,并且使用叔戊基型的过氧化物作为聚合引发剂,则可以极为有效地抑制含内酯环聚合物中的聚合物凝胶的发生,从而完成本发明。

即,本发明提供含内酯环聚合物,其特征在于,平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的聚合物凝胶的含有量为 100 个/100g 以下,重均分子量为 50,000~170,000,和/或在 280°C 下加热 30 分钟后的粘度增加率为 2.0 倍以下。

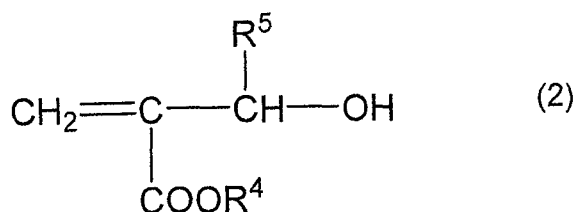
本发明的含内酯环聚合物优选具有由下述式 (1) 表示的内酯环结构:



[式中， R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基也可以含有氧原子]。

另外，本发明还提供成型材料，其特征在于，该材料通过将上述含内酯环聚合物加热并造粒而形成；本发明还提供光学零件，其特征在于，它由上述成型材料形成。作为上述光学零件，可列举出例如，导光体、光学透镜、光学薄膜等。

进而，本发明提供 2-羟甲基丙烯酸酯，其特征在于，在制造上述含内酯环聚合物时，在使用叔戊基型的过氧化物作为聚合引发剂の場合，作为优选的单体，为由下述式 (2) 表示的 2-羟甲基丙烯酸酯，并且在 90℃ 下进行 2 小时加热试验后的浊度为 0.05 以下：



[式中， R^4 和 R^5 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基也可以含有氧原子]。

根据本发明的含内酯环聚合物，由于在制造时使用叔戊基型的过氧化物等的特定的聚合引发剂，将分子量限制在所规定的范围内，因此不仅透明性和耐热性优良，而且具备机械强度、成型加工性等所希望的特性，同时，特别是异物（聚合物凝胶）非常少，而且即使在成型时施加热也难以引起凝胶化，可以提供例如极为优良的光学零件。

具体实施方式

《含内酯环聚合物》

本发明的含内酯环聚合物，其特征在于，按照一种方案，平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的聚合物凝胶的含有量为 100 个 / 100g 以下，重均分子量为 50,000~170,000。此处，“聚合物凝胶”是指聚合物通过化学键或者通过聚合物分子链间的相互作用而构成三维网络结构的聚合物。应予说明，在本发明中，“聚合物凝胶”与“异物”可以交换使用。

在将含内酯环聚合物作为成型材料用于光学用途的场合，平均粒径超过 $50\mu\text{m}$ 的聚合物凝胶成为问题。因此，在本发明中，将平均粒径在 $50\mu\text{m}$ 以上的聚合物凝胶的含有量规定为 100 个 / 100g 以下。应予说明，聚合物凝胶的含有量是通过将 100g 的含内酯环聚合物溶解于那些可溶解含内酯环聚合物的、通过精密过滤精制的溶剂（例如，丁酮等）500mL 中后，用平均孔径 $1.0\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯制的膜滤器进行过滤，在显微镜下目视计数在过滤器上残留的平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以上的聚合物凝胶的个数而求出的。如果聚合物凝胶的含有量超过 100 个 / 100g，则在作为成型材料使用的场合下，有可能不适于光学用途。聚合物凝胶的含有量优选为 50 个 / 100g 以下，更优选为 20 个 / 100g 以下。聚合物凝胶的含有量的下限，理想的为 0 个 / 100g。

另外，含内酯环聚合物如果分子量提高，则有容易发生聚合物凝胶的倾向。因此，在本发明中，将重均分子量规定为 50,000~170,000。重均分子量优选在 100,000~150,000 的范围内。应予说明，重均分子量是使用凝胶渗透色谱，按照聚苯乙烯换算而求出的数值。如果聚合物的重均分子量不足 50,000，则熔体流动速率提高，在作为成型材料使用的场合，例如，采用熔融挤出法等的成型加工可能变得困难。相反，如果聚合物的重均分子量超过 170,000，则容易发生聚合物凝胶，同时，熔体流动速率降低，在作为成型材料使用的场合，例如，采用注射成型法等的成型加工可能变得困难。

本发明的含内酯环聚合物其特征在于，按照另一种方案，在 280°C 下加热 30 分钟后的粘度增加率为 2.0 倍以下。此处，“粘度增加率”是指在将聚合物在 280°C 下加热 30 分钟左右，在温度 250°C 、负荷 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、口模形状 $0.5\text{mm}\phi\times 1\text{mm}$ 的条件下测定熔体粘度而得到的二者的熔体粘

度的比率（加热后 / 加热前）。如果聚合物的粘度增加率超过 2.0 倍，则在作为成型材料使用的场合，成型加工性可能降低。聚合物的粘度增加率的下限，理想的是 1.0 倍，当考虑到一部分聚合物分解的场合，为 0.8 倍。应予说明，粘度增加率为对聚合物加热时引起的凝胶化的指标，该数值越小，就越难引起凝胶化。

本发明的含内酯环聚合物其在动态 TG 测定中在 150~300℃ 的范围内的质量减少率，优选为 1% 以下，更优选为 0.5% 以下，进一步优选为 0.3% 以下。

由于本发明的含内酯环聚合物环化缩合反应率高，因此可以避免在成型后的成型品中进入气泡或形成银纹[silver streak]的缺点。进而，高的环化缩合反应率可使内酯环结构充分引入聚合物中，从而使得到的含内酯环聚合物具有充分高的耐热性。

本发明的含内酯环聚合物在制成浓度 15 质量%的氯仿溶液的场合，其着色度（YI）优选为 6 以下，更优选为 3 以下，进一步优选为 2 以下，特别优选为 1 以下。如果着色度（YI）超过 6，则着色会损害透明性，特别是在光学用途中往往不能使用。

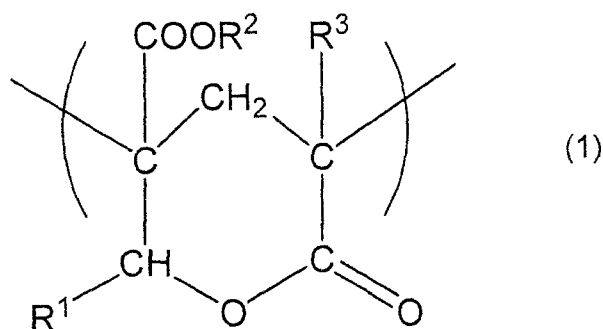
本发明的含内酯环聚合物其在热质量分析（TG）中减少 5% 质量时的温度优选为 300℃ 以上，更优选为 320℃ 以上，进一步优选为 330℃ 以上。在热质量分析（TG）中的减少 5% 质量时的温度是热稳定性的指标，如果该指标不足 300℃，则往往不能充分发挥热稳定性。

本发明的含内酯环聚合物的玻璃化转变温度（T_g）优选为 100℃ 以上，更优选为 110℃ 以上，进一步优选为 120℃ 以上，特别优选为 130℃ 以上。

本发明的含内酯环聚合物，其中含有的残留挥发成分的总量，优选为 1,500ppm 以下，更优选为 1,000ppm 以下。如果残留挥发成分的总量超过 1,500ppm，则由于成型时的变质等而出现着色、发泡、银纹[シルバーストリーク]等的成型不良的原因。

本发明的含内酯环聚合物，其采用注射成型法得到的成型品按照 ASTM-D-1003 的方法测定的全光线透过率，优选为 85% 以上，更优选为 88% 以上，进一步优选为 90% 以上。全光线透过率是透明性的指标，如果该指标不足 85%，则透明性降低，往往特别是在光学用途中不能使用。

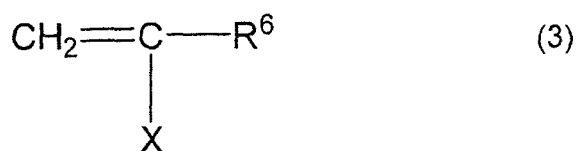
本发明的含内酯环聚合物优选具有由下述式(1)表示的内酯环结构:



[式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基; 另外, 有机残基也可以含有氧原子]。

含内酯环聚合物的结构中由上述式(1)表示的内酯环结构的含有比例, 优选为 5~90 质量%, 更优选为 10~70 质量%, 进一步优选为 10~60 质量%, 特别优选为 10~50 质量%。如果内酯环结构的含有比例不足 5 质量%, 则往往得到的聚合物的耐热性、耐溶剂性和表面硬度降低。相反, 如果内酯环结构的含有比例超过 90 质量%, 则可能使得到的聚合物的成型加工性降低。

含内酯环聚合物也可以具有由上述式(1)表示的内酯环结构以外的结构。作为上述式(1)表示的内酯环结构以外的结构没有特殊限定, 例如, 作为含内酯环聚合物的制造方法, 如后述那样, 优选从(甲基)丙烯酸酯、含羟基单体、由下述式(3)表示的单体中选出的至少 1 种单体经聚合而形成聚合物结构单元(重复结构单元):

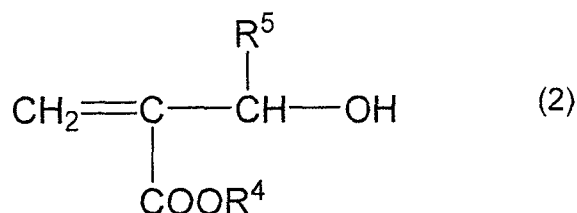


[式中, R^6 表示氢原子或甲基, X 表示氢原子、碳数 1~20 的烷基、芳基、-OAc 基、-CN 基、-CO- R^7 基、或者 -COOH 基, Ac 表示乙酰基, R^7 表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基]。

含内酯环聚合物的制造方法没有特殊限定, 例如, 在聚合工序中获得分子链中具有羟基和酯基的聚合物(a)后, 通过对得到的聚合物(a)进

行加热处理,进行将内酯环结构引入聚合物中的内酯环化缩合的工序,从而获得含内酯环的聚合物。

在聚合工序中,例如,使配合了由下述式(2)表示的单体(以下,有时称为“2-羟甲基丙烯酸酯”)的单体成分进行聚合反应,由此得到分子链中具有羟基和酯基的聚合物:



[式中, R^4 和 R^5 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基;另外,有机残基也可以含有氧原子]。

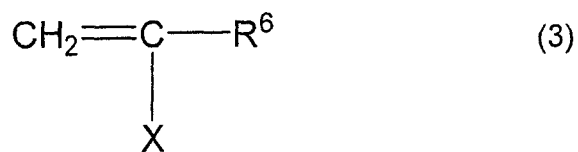
作为由上述式(2)表示的单体,例如,(a)由 R^4 表示的取代基为氢原子的单体,可列举出例如,2-羟甲基丙烯酸、2-(1-羟乙基)丙烯酸、2-(1-羟丁基)丙烯酸、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸等;

(b)由 R^4 表示的取代基为碳数 1~18 的烷基的单体,可列举出例如,2-羟甲基丙烯酸甲酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸甲酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸甲酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸甲酯、2-羟甲基丙烯酸乙酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸乙酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸乙酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸乙酯、2-羟甲基丙烯酸正丙酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸正丙酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸正丙酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸正丙酯、2-羟甲基丙烯酸异丙酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸异丙酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸异丙酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸异丙酯、2-羟甲基丙烯酸正丁酯、2-羟甲基丙烯酸异丁酯、2-羟甲基丙烯酸叔丁酯、2-羟甲基丙烯酸正辛酯、2-羟甲基丙烯酸异辛酯、2-羟甲基丙烯酸 2-乙基己酯、2-羟甲基丙烯酸硬脂酯等;(c)由 R^4 表示的取代基为碳数 3~10 的环烷基的单体,可列举出例如,2-羟甲基丙烯酸环戊酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸环戊酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸环戊酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸环戊酯、2-羟甲基丙烯酸环己酯等;(d)由 R^4 表示的取代基为芳基的单体,

可列举出例如, 2-羟甲基丙烯酸苯酯、2-(1-羟乙基)丙烯酸苯酯、2-(1-羟丁基)丙烯酸苯酯、2-(1-羟基-2-乙基己基)丙烯酸苯酯、2-羟甲基丙烯酸邻甲氧基苯酯、2-羟甲基丙烯酸对甲氧基苯酯、2-羟甲基丙烯酸对硝基苯酯、2-羟甲基丙烯酸邻甲基苯酯、2-羟甲基丙烯酸对甲基苯酯、2-羟甲基丙烯酸对叔丁基苯酯等。这些单体可以单独使用, 也可以将2种以上合并使用。这些单体中, 优选2-羟甲基丙烯酸甲酯、2-羟甲基丙烯酸乙酯、2-羟甲基丙烯酸正丁酯、2-羟甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-羟甲基丙烯酸2-羟乙酯、2-羟甲基丙烯酸2-羟丙酯, 从提高耐热性的效果更好的观点考虑, 特别优选2-羟甲基丙烯酸甲酯。

供给聚合工序的单体成分中由上述式(2)表示的单体的含有比例, 优选为2.5~50质量%, 更优选为5~40质量%, 进一步优选为5~35质量%, 特别优选为5~30质量%。如果由上述式(2)表示的单体的含有比例不足2.5质量%, 则得到的聚合物的耐热性、耐溶剂性和表面硬度可能降低。相反, 如果由上述式(2)表示的单体的含有比例超过50质量%, 则往往在聚合工序和内酯环化缩合工序中引起凝胶化, 使得到的聚合物的成型加工性降低。

供给聚合工序的单体成分中, 也可以配合由上述式(2)表示的单体以外的单体。作为这种单体没有特殊限定, 可列举出例如, (甲基)丙烯酸酯、以及由下述式(3)表示的单体等:



[式中, R^6 表示氢原子或甲基, X表示氢原子、碳数1~20的烷基、芳基、-OAc基、-CN基、-CO- R^7 基、或者-COOH基, Ac表示乙酰基, R^7 表示氢原子或碳数1~20的有机残基]。

这些单体可以单独使用, 也可以将2种以上合并使用。

作为(甲基)丙烯酸酯, 只要是由上述式(2)表示的单体以外的(甲基)丙烯酸酯, 就没有特殊限定, 可列举出例如, 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯

酸苄酯等的丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯等的甲基丙烯酸酯等。这些（甲基）丙烯酸酯可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。这些（甲基）丙烯酸酯中，从得到的聚合物的耐热性和透明性优良考虑，特别优选甲基丙烯酸甲酯。

在使用由上述式（2）表示的单体以外的（甲基）丙烯酸酯的场合，它在供给聚合工序的单体成分中的含有比例，在充分发挥本发明的效果方面，优选为10~97.5质量%，更优选为10~95质量%，进一步优选为40~95质量%，特别优选为50~95质量%。

作为由上述式（3）表示的单体，可列举出例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基乙烯基酮、乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯等。这些单体可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。

在使用由上述式（3）表示的单体的场合，它在供给聚合工序的单体成分中的含有比例，在充分发挥本发明的效果的方面，优选为0~30质量%，更优选为0~20质量%，进一步优选为0~15质量%，特别优选为0~10质量%。

作为通过使单体成分聚合而获得在分子链中具有羟基和酯基的聚合物的聚合反应形态，优选为使用溶剂的聚合形态，特别优选溶液聚合。另外，由于活性自由基聚合是只由引发反应和生长反应构成，不会停止或者引起链转移等的生长末端失活的副反应，因此，很少从聚合物分子链夺取氢，特别适合抑制聚合物凝胶的发生。

聚合温度和聚合时间根据所用的单体的种类和比例等而变化，例如，优选的是，聚合温度为0~150℃，聚合时间为0.5~20小时，更优选的是，聚合温度为80~140℃，聚合时间为1~10小时。

在使用溶剂的聚合形态的场合，作为聚合溶剂没有特殊限定，可列举出例如，甲苯、二甲苯、乙苯等的芳香族烃系溶剂；丁酮、甲基异丁基酮等的酮系溶剂；四氢呋喃等的醚系溶剂等。这些溶剂可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。另外，如果溶剂的沸点过高，则由于最终得到的含内酯环聚合物的残留挥发成分过多，因此，优选沸点为50~200℃的溶剂。

在聚合反应时，也可以根据需要，添加聚合引发剂。作为聚合引发剂，只要是从聚合物分子链中夺取氢的能力低的引发剂，就没有特殊限定，可列举出例如，叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧化异壬酸酯、叔戊基过氧化乙酸酯、叔戊基过氧化苯甲酸酯、1,1-二(叔戊基过氧化)环己烷等的叔戊基型过氧化物；2,2'-偶氮二(异丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮二异丁酸酯等的偶氮系引发剂；二氯三(三苯基膦)钨、三异丙醇铝、2,2'-二氯乙酰苯等的活性自由基系引发剂等。这些聚合引发剂可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。这些聚合引发剂中，如后文所述，在采用特定方法精制由上述式(2)表示的单体的场合下，从能够极为有效地抑制含内酯环聚合物中聚合物凝胶的发生的观点考虑，特别优选叔戊基型的过氧化物。应予说明，聚合引发剂的使用量，只要根据单体的组合和反应条件等来适宜设定即可，此外没有特殊限定。

在进行聚合时，为了抑制反应液的凝胶化，优选将聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度控制在50质量%以下。具体地说，在聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度超过50质量%的场合，优选将聚合溶剂适宜添加到聚合反应混合物中以便将聚合物浓度控制在50质量%以下。聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度，更优选为45质量%以下，进一步优选为40质量%以下。应予说明，如果聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度过低，则生产率降低，因此，聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度，优选为10质量%以上，更优选为20质量%以上。

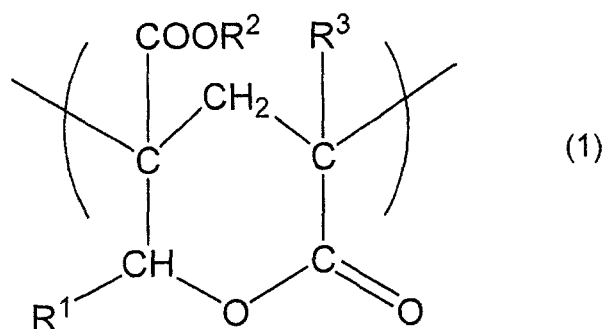
作为将聚合溶剂适宜添加到聚合反应混合物中的方式，没有特殊限定，例如，可以连续地添加聚合溶剂，也可以间歇地添加聚合溶剂。通过象这样控制聚合反应混合物中生成的聚合物的浓度，可以充分抑制反应液的凝胶化，特别地，由于内酯环含有比例增加，使耐热性提高，因此，即使在分子链中的羟基与酯基的比例提高的场合，也可以充分抑制凝胶化。作为所添加的聚合溶剂，例如，可以是与聚合反应的初期加料时使用的溶剂种类相同的溶剂，也可以是种类不同的溶剂，优选使用与聚合反应的初期加料时使用的溶剂种类相同的溶剂。另外，所添加的聚合溶剂，可以是仅有1种的单一溶剂，也可以是2种以上的混合溶剂。

在以上的聚合工序结束时得到的聚合反应混合物中，通常情况下，除了得到的聚合物以外还含有溶剂，不需要把溶剂完全除去而把聚合物以固体状态取出，优选在含有溶剂的状态下，导入到后续的内酯环化缩合工序中。另外，在必要的场合，也可以在以固体状态取出后，再向后续的内酯环化缩合工序中添加适宜的溶剂。

聚合工序中得到的聚合物，是分子链中具有羟基和酯基的聚合物(a)，聚合物(a)的重均分子量优选为 50,000~170,000，更优选为 60,000~170,000，进一步优选为 70,000~170,000。聚合工序中得到的聚合物(a)，在后续的内酯环化缩合工序中，通过加热处理，把内酯环结构引入到聚合物中，从而形成含内酯环聚合物。

用于将内酯环结构引入到聚合物(a)中的反应，是一种通过加热使在聚合物(a)的分子链中存在的羟基与酯基进行环化缩合从而生成内酯环结构的反应，通过该环化缩合，可副产出醇。通过在聚合物的分子链中(聚合物的主骨架中)形成内酯环结构，可以向聚合物赋予高的耐热性。如果引入内酯环结构并进行环化缩合反应的反应率不充分，则往往不能充分提高耐热性，而且由于成型时的加热处理会在成型过程中引起缩合反应，生成的醇在成型品中形成气泡或银纹并存在于其中。

内酯环化缩合工序中得到的含内酯环聚合物，优选具有由下述式(1)表示的内酯环结构：



[式中， R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基也可以含有氧原子]。

对于对聚合物(a)进行加热处理的方法，没有特殊限定，只要利用以往公知的方法即可。例如，可以直接对由聚合工序得到的、含有溶剂的聚

合反应混合物进行加热处理。或者，也可以在溶剂的存在下，根据需要使用闭环催化剂，进行加热处理。或者，也可以使用能够除去挥发成分的真空装置或者带有脱挥发成分装置[脱挥装置]的加热炉或反应装置、脱挥装置的挤出机等来进行加热处理。

在进行环化缩合反应时，除了聚合物(a)以外，也可以使其他的热可塑性树脂共存。另外，在进行环化缩合反应时，也可以根据需要使用通常作为环化缩合反应的催化剂使用的对甲苯磺酸等的酯化催化剂或酯交换催化剂，也可以把乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等的有机羧酸类作为催化剂使用。进而，也可以使用例如，特开昭 61-254608 号公报和特开昭 61-261303 号公报中公开的、碱性化合物、有机羧酸盐、碳酸盐等。

或者，作为环化缩合反应的催化剂，也可以使用有机磷化合物。作为可以使用的有机磷酸化合物，可列举出例如，甲基亚磷酸、乙基亚磷酸、苯基亚磷酸等的烷基(芳基)亚磷酸(但是，它们也可以形成作为互变异构体的烷基(芳基)次磷酸)以及它们的单酯或二酯；二甲基次磷酸、二乙基次磷酸、二苯基次磷酸、苯基甲基次磷酸、苯基乙基次磷酸等的二烷基(芳基)次磷酸以及它们的酯；甲基磷酸、乙基磷酸、三氟甲基磷酸、苯基磷酸等的烷基(芳基)磷酸以及它们的单酯或二酯；甲基次亚磷酸、乙基次亚磷酸、苯基次亚磷酸等的烷基(芳基)次亚磷酸以及它们的酯；亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯等的亚磷酸单酯、二酯或三酯；磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸 2-乙基己酯、磷酸辛酯、磷酸异癸酯、磷酸月桂酯、磷酸硬脂酯、磷酸异硬脂酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二-2-乙基己酯、磷酸二异癸酯、磷酸二月桂酯、磷酸二硬脂酯、磷酸二异硬脂酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三异癸酯、磷酸三月桂酯、磷酸三硬脂酯、磷酸三异硬脂酯、磷酸三苯酯等的磷酸单酯、二酯或三酯；甲基磷、乙基磷、苯基磷、二甲基磷、二乙基磷、二苯基磷、三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等的单一、二-或三-烷基(芳基)磷；甲基二氯磷、乙基二氯磷、苯基二氯磷、二甲基氯代磷、二乙基氯代磷、二苯基氯代磷等的烷基(芳基)卤代磷；氧

化甲基磷、氧化乙基磷、氧化苯基磷、氧化二甲基磷、氧化二乙基磷、氧化二苯基磷、氧化三甲基磷、氧化三乙基磷、氧化三苯基磷等的氧化单一、二一或三一烷基（芳基）磷；氯化四甲基磷、氯化四乙基磷、氯化四苯基磷等的卤化四烷基（芳基）磷等。这些有机磷化合物可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。这些有机磷化合物中，从催化剂活性高、着色性低的观点考虑，优选烷基（芳基）亚磷酸、亚磷酸单酯或二酯、磷酸单酯或二酯、烷基（芳基）磷酸，更优选烷基（芳基）亚磷酸、亚磷酸单酯或二酯、磷酸单酯或二酯，特别优选烷基（芳基）亚磷酸、磷酸单酯或二酯。

环化缩合反应时使用的催化剂的使用量没有特殊限定，例如，相对于聚合物（a），优选为0.001~5质量%，更优选为0.01~2.5质量%，进一步优选为0.01~1质量%，特别优选为0.05~0.5质量%。如果催化剂的使用量不足0.001质量%，则环化缩合反应的反应率往往不能充分提高。相反，如果催化剂的使用量超过5质量%，则得到的聚合物着色、聚合物交联、熔融成型往往变得困难。

催化剂的添加时期没有特殊限定，例如，可以在反应初期添加，也可以在反应过程中添加，也可以在这两个时期添加。

当在溶剂存在下进行环化缩合反应、且在环化缩合反应时，优选合并使用脱挥发成分工序[脱挥工序]。该场合下，可列举出在全部环化缩合反应过程合并使用脱挥工序的方案、以及、不是在全部环化缩合反应的过程而是在过程的一部分中合并使用脱挥工序的方案。在合并使用脱挥工序的方法中，由于强制地使在缩合环化反应副产的醇挥发脱除而将其除去，因此有利于反应的平衡向生成侧移动。

脱挥工序是指根据需要在减压加热条件下对溶剂、残留单体等的挥发成分、以及由于引入内酯环结构而经环化缩合反应副产的醇进行除去处理的工序。如果该除去处理不充分，则得到的聚合物中的残留挥发成分变多，往往引起成型时由于变质等而导致着色、产生气泡或银纹等的成型不良。

在全部环化缩合反应的过程中合并使用脱挥工序的场合，对于所使用的装置没有特殊限定，例如，为了更有效地进行本发明，优选使用由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装置或是带有排气孔的挤出机，以及，脱挥装置和挤出机串联配置的装置，更优选使用由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装

置或者带有排气孔的挤出机。

在使用由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装置的场合，反应处理温度优选为 150~350℃，更优选为 200~300℃。如果反应处理温度不足 150℃，则环化缩合反应往往变得不充分，残留挥发成分变多。相反，如果反应处理温度超过 350℃，则往往引起得到的聚合物着色和分解。

在使用由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装置的场合，反应处理压力优选为 931~1.33hPa (700~1mmHg)，更优选为 798~66.5hPa (600~50mmHg)。如果反应处理压力超过 931hPa (700mmHg)，则含有醇的挥发成分往往容易残留。相反，如果反应处理压力不足 1.33hPa (1mmHg)，则工业实施往往变得困难。

在使用带有排气孔的挤出机的场合，排气孔可以是 1 个也可以是多个，优选具有多个排气孔。

在使用带有排气孔的挤出机的场合，反应处理温度优选为 150~350℃，更优选为 200~300℃。如果反应处理温度不足 150℃，则环化缩合反应往往变得不充分，使残留挥发成分增多。相反，如果反应处理温度超过 350℃，则往往引起得到的聚合物的着色和分解。

在使用带有排气孔的挤出机的场合，反应处理压力优选为 931~1.33hPa (700~1mmHg)，更优选为 798~13.3hPa (600~10mmHg)。如果反应处理压力超过 931hPa (700mmHg)，则含有醇的挥发成分往往容易残留。相反，如果反应处理压力不足 1.33hPa (1mmHg)，则工业实施往往变得困难。

应予说明，在全部环化缩合反应过程合并使用脱挥工序的方案的情况下，如后所述，在严格的加热处理条件下，得到的含内酯环聚合物的物性往往劣化，因此，优选使用上述的脱醇反应的催化剂，在尽可能缓和的条件下，使用带有排气孔的挤出机等来进行。

另外，在全部环化缩合反应过程合并使用脱挥工序的方案的情况下，优选的是，将聚合工序中得到的聚合物 (a) 与溶剂一起引入环化缩合反应装置中，在该场合，也可以根据需要，使其再次通过带有排气孔的挤出机等环化缩合反应装置。

也可以采用不是在全部分化缩合反应的过程合并使用脱挥工序、而是

只在过程的一部分合并使用的方案来进行。例如这样一种方案：再次加热已制备聚合物（a）的装置，根据需要一部分并用脱挥工序，预先使环化缩合反应进行到一定程度，然后接着进行与脱挥工序同时并用的环化缩合反应，使反应结束的方案。

在上述的全部环化缩合反应过程合并使用脱挥工序的方案中，例如，当使用双螺杆挤出机，在 250℃ 附近或以上的高温下对聚合物（a）进行加热处理时，就会由于不正确的热历程而往往导致在引起环化缩合反应之前，发生一部分分解等，得到的含内酯环聚合物的物性劣化。因此，在进行同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前，优选预先使环化缩合反应进行到一定程度，从而可以缓和后半段的反应条件，可以抑制得到的含内酯环聚合物的物性的劣化，因此是优选的。作为特别优选的方案，可列举出例如，在环化缩合反应开始的时间就开始脱挥工序的方案、即，预先使在聚合工序中得到的聚合物（a）的分子链中存在的羟基与酯基进行环化缩合反应，使环化缩合反应率达到一定程度，接着进行同时并用脱挥工序的环化缩合反应的方案。具体地说，优选可列举出例如，预先使用釜型反应器，在溶剂的存在下，使环化缩合反应进行到一定程度的反应率，然后，用带有脱挥装置的反应器，例如，由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装置、或是带有排气孔的挤出机等，使环化缩合反应结束的方案。特别地，在该方案的场合，更优选有环化缩合反应用的催化剂存在的方案。

如上所述，使聚合工序中得到的聚合物（a）的分子链中存在的羟基与酯基预先进行环化缩合反应，使环化缩合反应率达到一定程度，接着进行同时并用脱挥工序的环化缩合反应的方法，本发明中，在得到含内酯环聚合物方面，是优选的方案。采用该方案，可以获得玻璃化转变温度更高、环化缩合反应率也更高、耐热性优良的含内酯环聚合物。在该场合，作为环化缩合反应率的目标，例如，在实施例中所示的动态 TG 测定中，150～300℃ 的范围内的质量减少率优选为 2% 以下，更优选为 1.5% 以下，进一步优选为 1% 以下。

在同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前预先进行的环化缩合反应时能够采用的反应器，没有特殊限定，可列举出例如，高压釜、釜型反应器、由热交换器和脱挥槽构成的脱挥装置等，另外，也可以使用适合于同时并

用脱挥工序的环化缩合反应的带有排气孔的挤出机。这些反应器中，特别优选高压釜、釜型反应器。但是，在使用带有排气孔的挤出机等反应器的场合，可以通过缓和排气条件或者不进行排气，或者调整温度条件和筒体[バレル]条件、螺杆形状、螺杆运转条件等，来使得反应状态成为与高压釜和釜型反应器中的反应状态同样的状态，并在该状态下进行环化缩合反应。

当在同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前预先进行环化缩合反应时，可列举出例如，将含有在聚合工序中得到的聚合物(a)和溶剂的混合物、(i)添加催化剂、对其进行加热反应的方法、(ii)在无催化剂存在下对其进行加热反应的方法、以及、将上述(i)或(ii)在加压下进行的方法等。

应予说明，所谓在内酯环化缩合工序中引入到环化缩合反应中的“含有聚合物(a)和溶剂的混合物”，是指在聚合工序中得到的聚合反应混合物本身、或者、在一旦除去溶剂后再添加适宜于环化缩合反应的溶剂而得到的混合物。

对于在同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前，作为预先进行的环化缩合反应时能够再添加的溶剂没有特殊限定，可列举出例如，甲苯、二甲苯、乙苯等的芳香族烃类；丁酮、甲基异丁基酮等的酮类；氯仿、二甲亚砜、四氢呋喃等。这些溶剂可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。优选使用与聚合工序中使用的溶剂相同种类的溶剂。

作为方法(i)中添加的催化剂，可列举出例如，一般使用的对甲苯磺酸等的酯化催化剂或酯交换催化剂、碱性化合物、有机羧酸盐、碳酸盐等，在本发明中，优选使用上述的有机磷化合物。催化剂的添加时期没有特殊限定，例如，可以在反应初期添加，也可以在反应过程中添加，也可以在这两个时期添加。催化剂的添加量没有特殊限定，例如，相对于聚合物(a)的质量，优选为0.001~5质量%，更优选为0.01~2.5质量%，进一步优选为0.01~1质量%，特别优选为0.05~0.5质量%。方法(i)的加热温度和加热时间没有特殊限定，例如，加热温度优选为室温~180℃，更优选为50~150℃，加热时间优选为1~20小时，更优选为2~10小时。如果加热温度不足室温，或者加热时间不足1小时，则往往会使环化缩合反

应率降低。相反，如果加热温度超过 180℃，或者加热时间超过 20 小时，则往往会引起树脂的着色和分解。

方法 (ii) 只要是例如，使用耐压性的釜型反应器等，直接对聚合工序中得到的聚合反应混合物进行加热即可。方法 (ii) 的加热温度和加热时间没有特殊限定，例如，加热温度优选为 100~180℃，更优选为 100~150℃，加热时间优选为 1~20 小时，更优选为 2~10 小时。如果加热温度不足 100℃，或者加热时间不足 1 小时，则往往会使环化缩合反应率降低。相反，如果加热温度超过 180℃，或者加热时间超过 20 小时，则往往会引起树脂的着色和分解。

不管是使用上述的哪一种方法，只要按照上述条件，即使在加压下也没有问题。

在同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前预先进行的环化缩合反应时，溶剂的一部分即使在反应中自然挥发也没有任何问题。

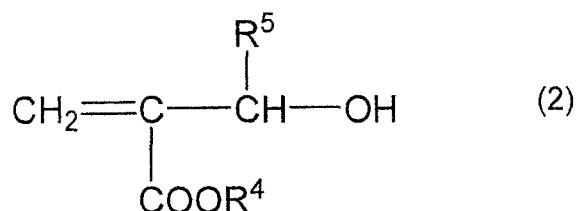
在同时并用脱挥工序的环化缩合反应之前预先进行的环化缩合反应结束时，即，在脱挥工序开始之前，动态 TG 测定中的 150~300℃ 的范围内的质量减少率优选为 2% 以下，更优选为 1.5% 以下，进一步优选为 1% 以下。如果质量减少率超过 2%，则在后续工序中即使进行同时并用脱挥工序的环化缩合反应，环化缩合反应率也不会提高到足够高的水平，得到的含内酯环聚合物的物性往往发生劣化。应予说明，在进行上述的环化缩合反应时，除了聚合物 (a) 以外，也可以共存其他的热塑性树脂。

当预先使在聚合工序中得到的聚合物 (a) 的分子链中存在的羟基和酯基进行环化缩合反应，以使环化缩合反应率达到一定程度，接着进行同时并用脱挥工序的环化缩合反应的方案的场合，可以将预先进行的环化缩合反应中得到的聚合物（分子链中存在的羟基和酯基的至少一部分进行了环化缩合反应的聚合物）与溶剂一起直接引入同时并用脱挥工序的环化缩合反应中，也可以根据需要，将上述聚合物（分子链中存在的羟基和酯基的至少一部分进行了环化缩合反应的聚合物）分离出来并进行再添加溶剂等的其他处理，然后将其引入到同时并用脱挥工序的环化缩合反应中。

脱挥工序不一定要与环化缩合反应同时结束，在环化缩合反应结束之后的时间结束也无妨。

《2-羟甲基丙烯酸酯》

本发明的2-羟甲基丙烯酸酯是由下述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯：



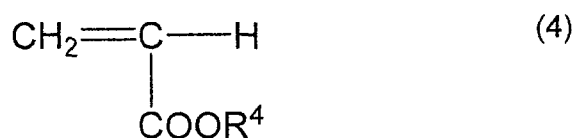
[式中， R^4 和 R^5 相互独立地表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基也可以含有氧原子]

其特征在于，在 90℃ 下进行 2 小时的加热试验后的浊度为 0.05 以下。本发明的2-羟甲基丙烯酸酯在 90℃ 下进行 2 小时的加热试验后的浊度优选为 0.02 以下，更优选为 0.01 以下。

此处，浊度的测定如下那样进行。首先，将 2-羟甲基丙烯酸酯 10g 加入到容量 20mL 的玻璃制螺纹管中，添加作为阻聚剂的氢醌单甲醚 500ppm，盖盖。将该螺纹管放入 90℃ 的恒温槽中，进行 2 小时的加热试验。经过 2 小时后，取出螺纹管，冷却至室温，使分光光度计(UV-1650PC、(株)岛津制作所制)的波长为 400nm，在对纯水的吸光度为 0 的状态下，测定目的物的吸光度(浊度)。

下面说明由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的制备方法以及精制方法。

由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯，可以通过使由下述式(4)：



[式中， R^4 表示氢原子或碳数 1~20 的有机残基；另外，有机残基也可以含有氧原子]

表示的丙烯酸酯与醛系化合物在叔胺化合物、以及、足以在反应结束时形成水相的水的存在下进行反应来制备。

作为由上述式(4)表示的丙烯酸酯,可列举出例如,(a)由 R^4 表示的取代基为氢原子的丙烯酸;(b)由 R^4 表示的取代基为碳数1~18的烷基的丙烯酸烷基酯,例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂基酯等;(c)由 R^4 表示的取代基为碳数3~10的环烷基的丙烯酸环烷基酯,例如,丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯等;(d)由 R^4 表示的取代基为芳基的丙烯酸芳基酯,例如,丙烯酸苯酯、丙烯酸邻甲氧基苯酯、丙烯酸对甲氧基苯酯、丙烯酸对硝基苯酯、丙烯酸邻甲基苯酯、丙烯酸对甲基苯酯、丙烯酸对叔丁基苯酯等。这些丙烯酸酯中,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯是特别优选的。

作为醛系化合物,可列举出含有醛基的化合物;三噁烷;三聚乙醛;以及由下述式(5)表示的氧亚甲基化合物:



[式中,Y表示氢原子、碳数1~8的直链状或支链状的烷基、或者碳数3~10的环烷基,p表示1~100的整数]。

应予说明,在上述式(5)中,在由Y表示的取代基为碳数3~10的环烷基的场合,该环烷基还可以含有其他的取代基。

作为含有醛基的化合物,可列举出例如,甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、异丁醛、三甲基乙醛、环己烯甲醛、苯甲醛、甲苯甲醛、茴香醛、糠醛等。

作为由上述式(5)表示的氧亚甲基化合物,可列举出例如,属于甲醛的聚合物(2聚物~100聚物)的多聚甲醛、甲醛的20~50质量%水溶液(水和甲醛)、甲醛浓度为20~50质量%的甲醇水溶液等。

这些醛系化合物中,乙醛、多聚甲醛、甲醛的20~50质量%水溶液、以及甲醛浓度为20~50质量%的甲醇水溶液是特别优选的。醛系化合物可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。

通过使由上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物进行反应,可以得

到由上述式(2)表示的 2-羟甲基丙烯酸酯。在上述式(2)中,由 R^5 表示的取代基是来自醛系化合物的取代基。

作为上述反应中作为催化剂使用的叔胺化合物,可列举出例如,三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺等的三烷基胺;N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺、N,N-二甲基异丙胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基异丁胺、N,N-二甲基叔丁胺、N,N-二甲基(三甲基甲硅烷基)胺等的 N,N-二甲基烷基胺;N,N-二乙基甲胺、N,N-二乙基丙胺、N,N-二乙基异丙胺等的 N,N-二乙基烷基胺等。这些叔胺化合物可以单独使用,也可以将 2 种以上合并使用。这些叔胺化合物中,优选是水中的溶解度比较高的化合物,更优选是常压下的沸点为 100℃以下、且具有至少 1 个 N-甲基的 N-甲基烷基胺(N-甲基化合物),更优选是常压下的沸点为 100℃以下、且具有 2 个 N-甲基的 N,N-二甲基烷基胺,最优选三甲胺。

叔胺化合物可以按液体状、气体状等各种状态使用,优选作为 5~80 质量%水溶液使用,更优选作为 20~60 质量%水溶液使用。通过将叔胺化合物以水溶液的状态使用,可以使反应开始时和反应时的操作变得容易,同时,也可以使在反应结束后将叔胺化合物回收和再使用的场合的操作等也变得容易。

由上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物的摩尔比(由上述式(4)表示的丙烯酸酯/醛系化合物)没有特殊限定,优选为至少 2 以上,更优选为 2.5~15,进一步优选在 2.5~8 的范围内。如果该摩尔比不足 2,则来自醛系化合物的杂质的生成增多,由上述式(2)表示的 2-羟甲基丙烯酸酯的选择率降低,同时,其精制往往需要更多的劳力。

叔胺化合物与醛系化合物的摩尔比(叔胺化合物/醛系化合物)没有特殊限定,优选为 0.01~2,更优选为 0.02~1,进一步优选在 0.05~0.8 的范围内。如果该摩尔比不足 0.01,则看不到反应速度的提高,副反应物的生成增多,由上述式(2)表示的 2-羟甲基丙烯酸酯的选择率往往降低。相反,如果该摩尔比超过 2,则虽然依据反应条件不同而不同,但是往往引起作为原料的由上述式(4)表示的丙烯酸酯或者作为生成物的由上述式(2)表示的 2-羟甲基丙烯酸酯的水解。

在足以使由上述式(4)表示的丙烯酸酯和醛系化合物在反应结束时形成水相的水的存在下使其反应。优选的是,从反应开始、反应时直至反应结束的全部时间内,所存在的水的量应能使得反应溶液(反应体系)能够形成有机相和水相的2相体系并且使反应能够进行。应予说明,有机相是指实质上水不溶的化合物,即,由作为原料的由上述式(4)表示的丙烯酸酯、作为生成物的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯、以及后述的溶剂等构成的混合物。

水的使用量没有特殊限定,例如,只要在综合考虑由上述式(4)表示的丙烯酸酯、醛系化合物、叔胺化合物、以及溶剂等的种类(性质)和组合、使用量;得到的由式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的性质;反应温度等的反应条件等的基础上,将水的使用量适宜设定为最适宜的量即可。具体地说,例如,在使用丙烯酸甲酯作为由上述式(4)表示的丙烯酸酯,使用多聚甲醛作为醛系化合物,使用三甲胺作为叔胺化合物的场合,虽然依据反应条件不同而不同,但是只要按照相对于丙烯酸甲酯和多聚甲醛的合计量,水的量为2~40质量%左右那样地添加水即可。通过添加这种量的水,可以从反应开始、反应时直至反应结束的全部时间内,使得反应溶液能够形成有机相和水相的2相体系,从而有效地进行反应。

反应时,根据需要,为了形成有机相,可以使用不溶于水的溶剂。溶剂的种类没有特殊限定,只要是能够溶解由上述式(4)表示的丙烯酸酯、醛系化合物、以及由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯等,且对反应为惰性的化合物即可。溶剂的使用量没有特别限定,例如,只要在综合考虑由上述式(4)表示的丙烯酸酯、醛系化合物、叔胺化合物、以及溶剂等的种类(性质)或组合、使用量;得到的由式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的性质;反应温度等的反应条件等的基础上,对溶剂适宜设定为最适宜的量即可。溶剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。应予说明,通过大过量地使用由上述式(4)表示的丙烯酸酯,也可以将其作为溶剂进行利用。

进行上述反应时的反应条件等没有特殊限定,作为原料的由上述式(4)表示的丙烯酸酯以及作为生成物的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯,由于在分子内具有聚合性双键,因此,具有容易聚合的性质。因此,

在使由上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物进行反应时,为了抑制这些化合物聚合,优选向反应体系中添加聚合抑制剂(或者阻聚剂)和分子态氧。

作为聚合抑制剂没有特殊限定,可列举出例如,氢醌、甲基氢醌、叔丁基氢醌、2,4-二叔丁基氢醌、2,4-二甲基氢醌等的醌类;吩噻嗪等的胺化合物;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、对甲氧基苯酚等的酚类等。这些聚合抑制剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。聚合抑制剂的添加量没有特殊限定,例如,相对于由上述式(4)表示的丙烯酸酯的比例只要在0.001~1质量%的范围内即可。

作为分子态氧,可以使用例如,空气、或者分子态氧与氮气等的混合气体。在该场合,反应溶液、即、为了使有机相或水相中含有分子态氧,只要进行搅拌、或是向其中吹入含有分子态氧的气体(所谓的鼓泡)即可。然后,为了充分抑制聚合,优选将聚合抑制剂与分子态氧合并使用。

反应温度没有特殊限定,为了抑制聚合,优选为10~150℃,更优选为40~100℃,进一步优选在40~80℃的范围内。如果反应温度不足10℃,则由于反应速度缓慢,因此反应时间过长,往往不能有效地制备由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯。相反,如果反应温度超过150℃,则不能抑制聚合,同时,往往引起由上述式(4)表示的丙烯酸酯的水解。

反应时间,直至上述反应结束为止,只要根据反应温度、由上述式(4)表示的丙烯酸酯、醛系化合物、叔胺化合物、以及溶剂等的种类(性质)或其组合、使用量等来适宜设定即可。因此,反应时间没有特殊限定,大约0.5~10小时左右就已足够。另外,反应压力没有特殊限定,可以是常压(例如,大气压)、减压、加压中的任一种。

反应结束后,进行分液等的所规定的操作,将反应溶液分离成有机相和水相。根据需要,将有机相充分水洗后,经分级蒸馏,分离并回收未反应的由上述式(4)表示的丙烯酸酯和溶剂。然后,在所规定的温度下进行回流、加热处理后,通过精馏,可以简便地得到高纯度的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯。一般来说,在通过由上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物反应得到的粗制的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯中,含有微量的多种副产物。然后,该副产物中的某几种,都是与作

为目的物的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的沸点差很小的杂质。

经过加热处理的杂质、即与作为目的物由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的沸点差很小的杂质,是在粗制的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯中含有的缩醛化合物。作为该缩醛化合物,例如,在目的物为2-羟甲基丙烯酸乙酯的场合,可列举出2-乙氧基甲氧基甲基丙烯酸乙酯等。

上述缩醛化合物由于与作为目的物由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的沸点差很小,因此难以直接地采用蒸馏来分离。但是,本发明者们经过反复精心研究,结果发现,上述缩醛化合物通过加热处理可以容易地转变为沸点比上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯高的化合物。

对粗制的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯进行加热处理的温度,是可使其中含有的缩醛化合物转变为高沸点化合物的温度,且相对于精馏时的塔底温度,只要在一10~30℃的范围内,就可以使得在将得到的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯贮存的过程中不会发生白色异物。进而,加热处理的温度,相对于精馏时的塔底温度,优选在0~25℃的范围内,为了有效地进行处理,相对于精馏时的塔底温度,更优选在10~20℃的范围内。加热处理的温度相对于精馏时的塔底温度,在低于-10℃的场合,在将得到的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯贮存的期间往往容易发生白色异物。另外,由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯由于在分子内具有聚合性双键,所以具有易聚合的性质。因此,加热处理的温度相对于精馏时的塔底温度,在高于30℃的场合,往往不能抑制聚合。

进而,在加热处理时,优选在真空下、沸腾状态下进行的方法。由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯沸腾而被蒸馏出,被冷凝器冷却而返回蒸馏装置内。关于此时的真空度,只要是相对于精馏时的塔底温度,在一10~30℃的范围内的温度下能维持沸腾的压力即可。

加热处理的时间只要根据加热处理的温度来适宜设定即可,没有特殊限定,通常情况下,在0.5~5小时的范围内。

另外,由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯由于具有易聚合的性质,在进行加热处理时,为了抑制该化合物聚合,优选添加聚合抑制剂(阻聚剂)或分子态氧。

作为聚合抑制剂没有特殊限定，可列举出作为在由上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物反应时可以使用的聚合抑制剂所列举的上述的那些聚合抑制剂。聚合抑制剂可以单独使用，也可以将2种以上合并使用。聚合抑制剂的添加量没有特殊限定，例如，相对于粗制的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的比例只要在0.01~1质量%的范围内即可。

作为分子态氧，可以使用例如，空气、或者分子态氧与氮气等的混合气体。在该场合，只要向反应溶液、即向有机相或水相中吹入含有分子态氧的气体(所谓的鼓泡)即可。然后，为了充分抑制聚合，优选将聚合抑制剂与分子态氧合并使用。

这样，在对使上述式(4)表示的丙烯酸酯与醛系化合物反应得到的粗制的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯进行精制时，相对于精馏时的塔底温度，在-10~30℃的范围内的温度下进行加热处理后，通过精馏，获得高纯度的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯。通过上述加热处理，可以使得与作为目的物的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的沸点差别小的作为杂质的缩醛化合物，转变成沸点高于由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯的化合物。此时，由于也发生轻沸成分，因此，通过在精馏前在高的温度下进行加热处理，就可以除去在精馏时成为混浊主要原因的成分。因此，能够以高收率得到高品质的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯。

如上所述，在制备含内酯环聚合物时，只要将这种高品质的由上述式(2)表示的2-羟甲基丙烯酸酯用于单体，并且将叔戊基型的过氧化物用于聚合引发剂，就可以极有效地抑制含内酯环聚合物中聚合物凝胶的发生。

《含内酯环聚合物的用途及其成型》

本发明的含内酯环聚合物由于不仅透明性和耐热性优良，而且具有低着色性、机械强度、成型加工性等的所希望的特性，同时，是一种异物特别少且难以凝胶化的成型材料，因此，特别适用于光学用途。本发明的含内酯环聚合物可用于例如，导光体、光学透镜、光学薄膜、光学棱镜、光盘等的光学零件，这些光学零件中，特别优选用于导光体、光学透镜、光学薄膜等。

本发明的含内酯环聚合物根据不同用途,可以成型为各种各样的形状。通常情况下,本发明的含内酯环聚合物经过加热造粒被成型为例如颗粒等的成型材料,然后2次成型为各种各样的形状。作为可成型的形状,可列举出例如,薄膜、片材、板材、盘状、块状、球形、透镜、棒、线绳[*stride*]、软线等。作为成型方法,只要从以往公知的成型方法中根据形状来适宜选择即可,没有特殊限定。

下面,将属于特别优选用途的光学薄膜作为一个例子,详细说明用本发明的含内酯环聚合物制造光学薄膜的方法。

<光学薄膜的制造>

为了用本发明的含内酯环聚合物制造光学薄膜,例如,用奥姆尼[*オムニ*]混合机等以往公知的混合机将薄膜原料预混合之后,将得到的混合物挤出混炼。在该场合,挤出混炼所使用的混合机没有特殊限定,可以使用例如,单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等挤出机和加压捏和机等以往公知的混合机。

作为薄膜成型的方法,可列举出例如,溶液流铸法(溶液流延法)、熔融挤出法、压延法、压缩成型法等以往公知的薄膜成型法。这些薄膜成型法中,溶液流铸法(溶液流延法)、熔融挤出法是特别优选的。

作为溶液流铸法(溶液流延法)中使用的溶剂,可列举出例如,苯、甲苯、二甲苯等的芳香族烃类;环己烷、萘烷等的脂肪族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等的酯类;丙酮、丁酮、甲基异丁基酮等的酮类;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂等醇类;四氢呋喃、二噁烷等的醚类;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等的卤代烃类;二甲基甲酰胺;二甲亚砜等。这些溶剂可以单独使用,也可以将2种以上合并使用。

作为用于进行溶液流铸法(溶液流延法)的装置,可列举出例如,转鼓式浇铸机、带式浇铸机、旋转涂布机等。

作为熔融挤出法,可列举出例如,T形口模法、吹胀法等,此时的成型温度,只要根据薄膜原料的玻璃化转变温度进行适宜调节即可,没有特殊限定,例如,优选为150~350℃,更优选为200~300℃。

在采用T形口模法进行薄膜成型的场合,可以将T形口模安装到公知

的单螺杆挤出机或双螺杆挤出机的前端部，将挤出成薄膜状的薄膜卷取，得到卷筒状的薄膜。此时，也可以适宜调整卷取辊的温度，在挤出方向上施加拉伸，如此也可以进行单轴拉伸。另外，通过在与挤出方向相垂直的方向上拉伸薄膜，也可以进行同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸等。

由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜，可以是未拉伸薄膜或者拉伸薄膜中的任一种。在拉伸薄膜的场合，可以是单轴拉伸薄膜或者双轴拉伸薄膜中的任一种。在双轴拉伸薄膜的场合，可以是同时双轴拉伸薄膜或者逐次双轴拉伸薄膜中的任一种。在进行双轴拉伸的场合，可使薄膜的机械强度提高，薄膜性能提高。本发明的含内酯环聚合物通过与其他的热可塑性树脂混合，即使进行拉伸也可以抑制相位差的增大，从而可以得到保持光学各向同性的薄膜。

拉伸温度优选为作为薄膜原料的含内酯环聚合物的玻璃化转变温度附近，具体地说，优选在（玻璃化转变温度 -30°C ） $\sim$ （玻璃化转变温度 $+100^{\circ}\text{C}$ ），更优选在（玻璃化转变温度 -20°C ） $\sim$ （玻璃化转变温度 $+80^{\circ}\text{C}$ ）的范围内。如果拉伸温度不足（玻璃化转变温度 -30°C ），则往往得不到充分的拉伸倍率。相反，如果拉伸温度超过（玻璃化转变温度 $+100^{\circ}\text{C}$ ），则往往会引起聚合物的流动（フロー），不能进行稳定的拉伸。

以面积比定义的拉伸倍率，优选在 1.1 $\sim$ 25 倍，更优选在 1.3 $\sim$ 10 倍的范围内。如果拉伸倍率不足 1.1 倍，则往往不能实现伴随拉伸的韧性的提高。相反，如果拉伸倍率超过 25 倍，则往往观察不到仅由于提高拉伸倍率所带来的效果。

拉伸速度，在一个方向上，优选在 10 $\sim$ 20,000% / min，更优选在 100 $\sim$ 10,000% / min 的范围内。如果拉伸速度不足 10% / min，则往往需要花较长时间来获得充分的拉伸倍率，从而导致制造成本提高。相反，如果拉伸速度超过 20,000% / min，则往往会引起拉伸薄膜的断裂等。

应予说明，由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜，为了使其光学各向同性和机械特性稳定，可以在拉伸处理后进行加热处理（退火）等。加热处理的条件只要与以往公知的对拉伸薄膜所进行的加热处理的条件同样地进行适宜的选择即可，此外没有特殊限定。

由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜，其厚度优选为 5 $\sim$ 200 μm ，

更优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。如果厚度不足 $5\mu\text{m}$ ，则不仅薄膜的强度降低，而且往往在贴到其他零件上进行耐久性试验时卷缩变大。相反，如果厚度超过 $200\mu\text{m}$ ，则不仅薄膜的透明性降低，而且透湿性变小，在贴到其他零件上时使用水系粘合剂的场合，作为其溶剂的水的干燥速度往往变慢。

由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜，其表面的润湿张力优选为 40mN/m 以上，更优选为 50mN/m 以上，进一步优选为 55mN/m 以上。如果表面的润湿张力至少为 40mN/m 以上，则由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜与其他零件的粘接强度进一步提高。为了调整表面的润湿张力，可以进行例如电晕放电处理、吹喷臭氧、紫外线照射、火焰处理、化学药品处理、以及其他的以往公知的表面处理。

由本发明的含内酯环聚合物构成的薄膜中，也可以含有各种添加剂。作为添加剂，可列举出例如，受阻酚系、磷系、硫系等的抗氧化剂；耐光稳定剂、耐气候稳定剂、热稳定剂等等的稳定剂；玻璃纤维、碳纤维等的补强材料；水杨酸苯酯、(2, 2'-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮等的紫外线吸收剂；近红外线吸收剂；三(二溴丙基)磷酸酯、三烯丙基磷酸酯、氧化锑等的阻燃剂；阴离子型、阳离子型、非离子型的表面活性剂等等的抗静电剂；无机颜料、有机颜料、染料等的着色剂；有机填充剂和无机填充剂；树脂改性剂；增塑剂；润滑剂；抗静电剂等。

添加剂在以含内酯环聚合物为主成分的热塑性树脂薄膜中的含有比例，优选为 $0\sim 5$ 质量%，更优选为 $0\sim 2$ 质量%，进一步优选为 $0\sim 0.5$ 质量%。

[实施例]

下面，举出实施例来更具体地说明本发明，但本发明当然不受下述实施例的限制，在适合上、下文主旨的范围内，也可以作某些变更来实施，但是任何一种变更都包含在本发明的技术范围内。

首先说明含内酯环聚合物的评价方法。

<聚合反应率、聚合物组成分析>

聚合反应时的反应率以及聚合物中的特定单体单元的含有率，使用气相色谱(GC17A、(株)岛津制作所制)测定所得的混合物中未反应单体的量来求出。

<动态 TG>

将聚合物（或者聚合物溶液或者颗粒一次性地溶解或稀释于四氢呋喃中，将其投入到过量的己烷或甲醇中，进行再沉淀，将取出的沉淀物进行真空干燥（1.33hPa（1mmHg）、80℃、3 小时以上），由此除去挥发成分等，用以下的方法（动态 TG 法）分析得到的白色固状的树脂。

测定装置：差动型示差热天秤（Thermo Plus 2 TG-8120 动态 TG、（株）リガク制）

测定条件：试样量 5~10mg

升温速度：10℃ / min

氛围气：氮气流 200mL / min

方法：阶段性等温控制法（把 60℃~500℃范围内的质量减少速度值控制在 0.005% / s 以下）

<内酯环化率>

作为例子，在由甲基丙烯酸甲酯与 2-羟甲基丙烯酸甲酯得到的聚合物组成的场合，全部的羟基，以作为甲醇脱醇时所引起的质量减少量为基准，在动态 TG 测定中，根据从质量减少开始前的 150℃到聚合物分解开始前的 300℃的由脱醇反应造成的质量减少，可以求出脱醇反应率。

即，在对具有内酯环结构的聚合物的动态 TG 测定中，测定在 150℃~300℃之间的质量减少率，将得到的实测值作为实测质量减少率（X）。另一方面，假定在该聚合物组成中所含有的全部羟基都成为与内酯环的形成有关的醇，就把从该聚合物的组成中脱除醇时所引起的质量减少率（即，假定在其组成中引起 100%的脱醇反应时算出的质量减少率）作为理论质量减少率（Y）。应予说明，理论质量减少率（Y），更具体地说，可以由聚合物中具有与脱醇反应有关的结构（羟基）的原料单体的摩尔比、即该聚合物组成中原料单体的含有率计算出来。将这些值代入脱醇计算式：

$$1 - (\text{实测质量减少率 (X)} / \text{理论质量减少率 (Y)})$$

求出该值，以百分率（%）表示，得到脱醇反应率（内酯环化率）。

作为一例，计算下述的实施例 1 中得到的颗粒中内酯环结构的含有比例。试求该聚合物的理论质量减少率（Y），已知甲醇的分子量为 32，2-羟甲基丙烯酸甲酯的分子量为 116，2-羟甲基丙烯酸甲酯在聚合物中的含

有率（质量比）为组成的 20.0 质量%，由此得出， $(32 / 116) \times 20.0$ 质量% ≈ 5.52 质量%。另一方面，动态 TG 测定中的实测质量减少率（X）为 0.17 质量%。将这些值代入上述的脱醇计算式，由于 $1 - (0.17 / 5.52) \approx 0.969$ ，因此，脱醇反应率（内酯环化率）为 96.9%。

<重均分子量>

聚合物的重均分子量使用凝胶渗透色谱（GPC 系列、东ソー（株）制），经过聚苯乙烯换算求出。展开液使用氯仿。

<聚合物的热分析>

聚合物的热分析使用差示式扫描热量计（DSC-8230、（株）リガク制），在试样约 10mg、升温速度 $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、氮气流 $50\text{mL} / \text{min}$ 的条件下进行。应予说明，玻璃化转变温度（ T_g ）按照 ASTM-D-3418，采用中点法求出。

<熔体流动速率>

熔体流动速率按照 JIS-K6874，在试验温度 240°C 、负荷 10kg 下进行测定。

<熔体粘度的测定>

聚合物的熔体粘度使用流动试验仪（CFT-500C、（株）岛津制作所制），在温度 250°C 、负荷 $10\text{kgf} / \text{cm}^2$ 、口模形状 $0.5\text{mm} \phi \times 1\text{mm}$ 的条件下进行测定。

<聚合物凝胶的含有量>

将 100g 的聚合物溶解于采用精密过滤精制的丁酮 500mL 中。使得到的聚合物溶液通过平均孔径 $1.0 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯制膜滤器，将聚合物凝胶滤出在膜过滤器上。得到的聚合物凝胶中，对平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 以上的凝胶，在显微镜下目视计数，表示为每聚合物 100g 的个数。

下面，说明 2-羟甲基丙烯酸甲酯的合成例。应予说明，在合成例 1 中，相对于分级蒸馏时的蒸馏釜内的温度，在高 $0 \sim 26.5^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行加热处理，得到高纯度的 2-羟甲基丙烯酸甲酯。在合成例 2 中，对于分级蒸馏时的蒸馏釜内的温度，在低 $2 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行加热处理，得到低纯度的 2-羟甲基丙烯酸甲酯。

<<合成例 1>>

向装备有温度计、气体吹入管、冷却管、搅拌装置、水浴的容量为 3L 的 4 口烧瓶中，加入作为由上述式 (4) 表示的丙烯酸酯的丙烯酸甲酯 2,066g (24 摩尔)、作为醛系化合物的 92 质量%多聚甲醛 195.8g (6 摩尔)、作为叔胺化合物的 30 质量%三甲胺水溶液 237.8g (1.2 摩尔)、作为聚合抑制剂的对甲氧基苯酚 2.1g。对甲氧基苯酚相对于丙烯酸甲酯的比例为 1,000ppm。然后，一边向反应溶液中吹入空气，一边在 70℃下搅拌反应溶液 8 小时以进行其反应。

反应结束后，将反应溶液转移到分液漏斗中，分离成有机相和水相。接着，向有机相中加入 100g 水，进行水洗。将有机相与水相分离后，再用同量的水洗涤有机相，分离为有机相和水洗液。

将得到的有机相转移到装备有温度计、气体吹入管、空塔蒸馏管、搅拌装置、油浴的容量为 2L 的 4 口烧瓶中，加入作为稳定剂的吩噻嗪 5g，一边吹入空气，一边调节温度，以便使内温不超过 100℃，在压力 400~133hPa (300~100mmHg) 下回收丙烯酸甲酯。

接着，使压力为 40hPa (30mmHg)，在内温 110~120℃下一边使其沸腾，一边进行加热处理。沸腾的液体经冷凝器冷却，返回烧瓶中。

加热处理后，进行有机相的分级蒸馏，得到作为塔顶温度 86~87℃ / 13.3hPa (10mmHg) 的馏分的 2-羟甲基丙烯酸甲酯 418g。得到该目的物时，精馏时的塔底温度为 93.5~110℃。

将这样得到的 2-羟甲基丙烯酸甲酯 10g 放入容量 20mL 的玻璃制螺旋管中，加入作为聚合抑制剂的氢醌单甲醚 500ppm，盖盖。将该螺旋管放入 90℃的恒温槽中，进行 2 小时的加热试验。经过 2 小时后，取出螺旋管，冷却，使分光光度计 (UV-1650PC、(株) 岛津制作所制) 的波长为 400nm，按照纯水中的吸光度为 0 的状态，测定目的物的吸光度 (浊度)。该目的物的浊度为 0.001。

将该目的物在 40℃下贮存 3 个月，目的物为无色透明的，没有发生混浊异物。

《合成例 2》

在丙烯酸甲酯的回收工序之前，进行与实施例 1 同样的操作。然后，使压力为 26.7hPa (20mmHg)，在内温 100~110℃下一边使其沸腾一边进

行加热处理。沸腾的液体经冷凝器冷却，返回烧瓶中。

加热处理后，进行有机相的分级蒸馏，得到作为塔顶温度 105~106℃ / 40hPa (30mmHg) 的馏分的 2-羟甲基丙烯酸甲酯 407g。得到该目的物时，精馏时的塔底温度为 112~130℃。

将这样得到的 2-羟甲基丙烯酸甲酯 10g 放入容量为 20mL 的玻璃制螺纹管中，加入作为聚合抑制剂的氢醌单甲醚 500ppm，盖盖。将该螺纹管放入 90℃ 的恒温槽中，进行 2 小时的加热试验。经过 2 小时后，取出螺纹管，冷却，分光光度计 (UV-1650PC、(株)岛津制作所制) 的波长为 400nm，按照纯水中的吸光度为 0 的状态，测定目的物的吸光度 (浊度)。该目的物的浊度为 0.072。

将该目的物在 40℃ 下贮存 3 个月，从第 2 个月起发生白色混浊，3 个月后发现白色的沉淀物。

《实施例 1》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量为 30L 的釜型反应器中，加入 8,000g 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、2,000g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯 (MHMA; 合成例 1 中配制)、10,000g 的甲苯，一边向其中通入氮气，一边升温至 105℃，在回流的条件下，加入作为聚合引发剂的 10.0g 的叔戊基过氧化异壬酸酯 (ルパゾール 570、アトフィナ吉富 (株) 制)，同时，一边在 2 小时滴入由 20.0g 叔戊基过氧化异壬酸酯和 100g 甲苯形成的溶液，一边在回流下、在约 105~110℃ 下进行溶液聚合，进而花 4 小时进行熟化。

向得到的聚合物溶液中加入 10g 磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物 (Phoslex A-18、堺化学工业 (株) 制)，在回流下、在约 90~110℃ 下进行 5 小时的环化缩合反应。接着，将得到的聚合物溶液以按照树脂量换算为 2.0kg / h 的处理速度导入到筒体温度 260℃、旋转数 100rpm、减压度 13.3~400hPa (10~300mmHg)、后排气孔数 1 个、前排气孔数 4 个的排气孔型螺杆双螺杆挤出机 ($\phi = 29.75\text{mm}$ 、 $L/D = 42$) 中，在该挤出机内，进一步进行环化缩合反应和脱挥，经挤出，得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时，检测到 0.17 质量%

的质量减少。另外，该含内酯环聚合物的重均分子量为 147,700，玻璃化转变温度为 130℃，熔体流动速率为 11.0g / 10min，内酯环化率为 97%，聚合物凝胶含有量为 2 个 / 100g。结果示于表 1 中。

另外，对得到的含内酯环聚合物的颗粒在筒体温度 270℃、旋转数 100rpm 的双螺杆挤出机（ $\phi = 29.75\text{mm}$ 、 $L/D = 30$ ）中进行混炼试验时，聚合物凝胶的含有量仍为 2 个 / 100g。结果示于表 1 中。

对得到的含内酯环聚合物的颗粒在 250℃下测得的熔体粘度为 2,100 泊。接着，将该含内酯环聚合物的颗粒在 280℃的烘箱中放置 30 分钟后，再次对含内酯环聚合物在 250℃下测得的熔体粘度为 3,700 泊。由加热前后的熔体粘度得到的粘度增加率（加热后 / 加热前）为 1.76。结果示于表 1 中。

《实施例 2》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量为 30L 的釜型反应器中，加入 8,000g 的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、2,000g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯（MHMA；合成例 2 中配制）、10,000g 的甲苯、5.0g 的正十二烷基硫醇，一边向其中通入氮气，一边升温至 100℃，在回流的条件下，加入作为聚合引发剂的 10.0g 叔戊基过氧化异壬酸酯（ルパゾール 570、アトフィナ吉富（株）制），同时，一边花 2 小时滴入由 20.0g 的叔戊基过氧化异壬酸酯和 100g 甲苯形成的溶液，在回流下、在约 95~110℃下进行溶液聚合，进而花 4 小时进行熟化。

向得到的聚合物溶液中加入 10g 磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物（Phoslex A-18、堺化学工业（株）制），在回流下、在约 90~110℃下进行 5 小时环化缩合反应。接着，将得到的聚合物溶液与实施例 1 同样地在挤出机内进行环化缩合反应和脱挥，经挤出，得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时，检测到 0.18 质量%的质量减少。另外，该含内酯环聚合物的重均分子量为 141,000，玻璃化转变温度为 130℃，熔体流动速率为 13.0g / 10min，内酯环化率为 97%，聚合物凝胶含有量为 58 个 / 100g。结果示于表 1 中。

另外，对得到的含内酯环聚合物的颗粒在与实施例 1 同样的条件下进

行混炼试验时，聚合物凝胶的含有量增加至 60 个 / 100g。结果示于表 1 中。

对得到的含内酯环聚合物的颗粒在 250℃下测得的熔体粘度为 2,050 泊。接着，将该含内酯环聚合物的颗粒在 280℃的烘箱中放置 30 分钟后，再次对含内酯环聚合物在 250℃下测得的熔体粘度为 3,800 泊。由加热前后的熔体粘度得到的粘度增加率（加热后 / 加热前）为 1.85。结果示于表 1 中。

《实施例 3》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量为 30L 的釜型反应器中，加入 8,000g 的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、2,000g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯（MHMA；合成例 1 中配制）、10,000g 的甲苯，一边向其中通入氮气，一边升温至 105℃，在回流的条件下，加入作为聚合引发剂的 5.0g 的 1, 1'-偶氮二（环己烷-1-腈）（V-40、和光纯药工业（株）制），同时，一边花 2 小时滴入由 10.0g 的 1, 1'-偶氮二（环己烷-1-腈）和 100g 甲苯形成的溶液，一边在回流下、在约 105~110℃下进行溶液聚合，进而花 4 小时进行熟化。

向得到的聚合物溶液中加入 10g 的磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物（Phoslex A-18、堺化学工业（株）制），在回流下、在约 90~110℃下进行 5 小时的环化缩合反应。接着，将得到的聚合物溶液与实施例 1 同样地在挤出机内进行环化缩合反应和脱挥，经挤出，得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时，检测到 0.31 质量% 的质量减少。另外，该含内酯环聚合物的重均分子量为 168,000，玻璃化转变温度为 131℃，熔体流动速率为 7.2g / 10min，内酯环化率为 94%，聚合物凝胶含有量为 5 个 / 100g。结果示于表 1 中。

另外，对得到的含内酯环聚合物的颗粒在与实施例 1 同样的条件下进行混炼试验时，聚合物凝胶的含有量仍为 5 个 / 100g。结果示于表 1 中。

对得到的含内酯环聚合物的颗粒在 250℃下测得的熔体粘度为 4,400 泊。接着，将该含内酯环聚合物的颗粒在 280℃的烘箱中放置 30 分钟后，再次对含内酯环聚合物在 250℃下测得的熔体粘度为 8,000 泊。由加热前

后的熔体粘度得到的粘度增加率（加热后 / 加热前）为 1.82。结果示于表 1 中。

《实施例 4》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量 30L 的釜型反应器中，加入 8000g 的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、2000g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯（MHMA；合成例 1 中配制）、10000g 的甲苯，作为聚合引发剂的 12.0g 二氯三（三苯基膦）钨、10.2g 三异丙醇铝、4.7g 的 2, 2'-二氯乙酰苯。在回流下、在约 105~110℃进行溶液聚合，进而花 24 小时进行熟化。

将得到的聚合物溶液加入到过剩的己烷中，使聚合物成分沉淀，将沉淀物用己烷和水洗涤后，在 80℃、1.33hPa（1mmHg）下真空干燥 3 小时以上，由此除去挥发成分等。

将得到的聚合物再次溶解于甲苯中，制成 50% 溶液。向该溶液中，加入相对于聚合物 1g 为 0.001g 的磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物（Phoslex A-18、堺化学工业（株）制），在回流下、在约 90~110℃进行 5 小时的环化缩合反应。接着，将得到的聚合物溶液与实施例 1 同样地在挤出机内进行环化缩合反应和脱挥，经挤出，得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时，检测到 0.22 质量% 的质量减少。另外，该含内酯环聚合物的重均分子量为 72,000，玻璃化转变温度为 130℃，熔体流动速率为 32.5g / 10min，内酯环化率为 96%，聚合物凝胶含有量为 20 个 / 100g。结果示于表 1 中。

另外，对得到的含内酯环聚合物的颗粒在与实施例 1 同样的条件下进行混炼试验时，聚合物凝胶的含有量仍为 20 个 / 100g。结果示于表 1 中。

对得到的含内酯环聚合物的颗粒在 250℃下测得的熔体粘度为 1,700 泊。接着，将该含内酯环聚合物的颗粒在 280℃的烘箱中放置 30 分钟后，再次对含内酯环聚合物在 250℃下测得的熔体粘度为 2,500 泊。由加热前后的熔体粘度得到的粘度增加率（加热后 / 加热前）为 1.47。结果示于表 1 中。

《比较例 1》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量 30L 的釜型反应器中，加入 8,000g 的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、2,000g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯（MHMA；合成例 2 中配制）、10,000g 的甲苯、5.0g 的正十二烷基硫醇，一边向其中通入氮气，一边升温至 100℃，在回流的条件下，加入作为聚合引发剂的 10.0g 的叔丁基过氧化异丙基碳酸酯（カヤカルボン BIC-75、化药アクゾ（株）制），同时，一边花 2 小时滴入由 20.0g 的叔丁基过氧化异丙基碳酸酯和 100g 甲苯形成的溶液，一边在回流下、在约 95～110℃下进行溶液聚合，进而花 4 小时进行熟化。

向得到的聚合物溶液中加入 10g 的磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物（Phoslex A-18、堺化学工业（株）制），在回流下、在约 90～110℃下进行 5 小时的环化缩合反应。接着，将得到的聚合物溶液与实施例 1 同样地在挤出机内进行环化缩合反应和脱挥，经挤出，得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时，检测到 0.24 质量%的质量减少。另外，该含内酯环聚合物的重均分子量为 133,000，玻璃化转变温度为 130℃，熔体流动速率为 11.3g / 10min，内酯环化率为 96%，聚合物凝胶含有量为 130 个 / 100g。结果示于表 1 中。

另外，对得到的含内酯环聚合物的颗粒在与实施例 1 同样的条件下进行混炼试验时，聚合物凝胶的含有量增加至 380 个 / 100g。结果示于表 1 中。

对得到的含内酯环聚合物的颗粒在 250℃下测得的熔体粘度为 2,400 泊。接着，将该含内酯环聚合物的颗粒在 280℃的烘箱中放置 30 分钟后，再次对含内酯环聚合物在 250℃下测得的熔体粘度为 103,400 泊。由加热前后的熔体粘度得到的粘度增加率（加热后 / 加热前）为 43.08。结果示于表 1 中。

《比较例 2》

向装备有搅拌装置、温度传感器、冷却管、氮气导入管的容量 30L 的釜型反应器中，加入 8,500g 的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、1,500g 的 2-羟甲基丙烯酸甲酯（MHMA；合成例 2 中配制）、3,800g 的甲基异丁基酮（MIBK）、950g 的丁酮（MEK），使初期单体浓度为 68%，加入作为聚合

引发剂的 7.0g 的叔戊基-3, 5, 5-三甲基己酸酯 (カヤ酯 AN、化药アクト (株) 制), 同时, 一边花 4 小时滴入 7.0g 的由叔戊基-3, 5, 5-三甲基己酸酯、280g 的 MIBK 和 70g 的 MEK 形成的溶液, 在回流下、在约 95~110℃ 进行溶液聚合, 进而花 4 小时进行熟化。将混合溶剂 (MIBK: MEK=4: 1) 在聚合反应开始 2 小时后至 4 小时后以 2,500g/h 的速度、在 4 小时后至 7 小时后以 1,600g/h 的速度滴入, 以便使溶液中的聚合物浓度达到 45% 以下。

相对于得到的聚合物溶液的聚合物成分 1g, 加入 0.005g 的磷酸硬脂酯 / 磷酸二硬脂酯混合物 (Phoslex A-18、堺化学工业 (株) 制), 一边通入氮气, 一边在回流下、在约 80~100℃ 下进行 5 小时的环化缩合反应。接着, 将得到的聚合物溶液与实施例 1 同样在挤出机内进行环化缩合反应和脱挥, 经挤出, 得到含内酯环聚合物的透明颗粒。

对得到的含内酯环聚合物进行动态 TG 的测定时, 检测到 0.26 质量% 的质量减少。另外, 该含内酯环聚合物的重均分子量为 305,000, 玻璃化转变温度为 129℃, 熔体流动速率为 0.5g/10min, 内酯环化率为 95%, 聚合物凝胶含有量为 280 个/100g。结果示于表 1 中。

另外, 对得到的含内酯环聚合物的颗粒在与实施例 1 同样的条件下进行混炼试验时, 聚合物凝胶的含有量增加至 830 个/100g。结果示于表 1 中。

[表 1]

从表 1 可以看出, 实施例 1 和 2 的含内酯环聚合物通过使用叔戊基型的过氧化物作为聚合引发剂来制备, 而实施例 3 的含内酯环聚合物通过使用偶氮系引发剂来制备, 另外, 实施例 4 的含内酯环聚合物则通过使用活性自由基系引发剂来制备, 任一个的分子量皆在所规定的范围内, 因此, 显示出高的内酯环化率, 并且, 其耐热性高, 具有适于成型加工的熔体流动速率, 聚合物凝胶的含有量非常少, 特别适用于光学用途。

与此相反, 比较例 1 的含内酯环聚合物虽然分子量在所规定的范围内, 但由于通过将叔丁基型的过氧化物用作聚合引发剂来制备, 另外, 由于比较例 2 的含内酯环聚合物通过将叔戊基型的过氧化物用作聚合引发剂来制备, 使得分子量处于所规定的范围外, 因此, 虽然显示出高的内酯环化率,

耐热性高，但聚合物凝胶的含有量非常多，不适于特别是光学用途。

另外，将合成例 1 中配制的高纯度的 2-羟甲基丙烯酸甲酯用作单体，且将叔戊基型的过氧化物用于聚合引发剂来制备的实施例 1 的含内酯环聚合物，与使用合成例 2 酯配制的低纯度的 2-羟甲基丙烯酸甲酯、且使用叔戊基型的过氧化物作为聚合引发剂来制备的实施例 2 的含内酯环聚合物相比，聚合物凝胶的含有量极少。这显示出，在制备含内酯环聚合物时，只要将采用特定方法精制的 2-羟甲基丙烯酸酯用作单体、且将叔戊基型的过氧化物用作聚合引发剂，就可以极为有效地抑制含内酯环聚合物中聚合物凝胶的发生。

另外，从表 1 可以看出，实施例 1~4 的含内酯环聚合物，由于上述的理由，在 280℃下加热 30 分钟后的粘度增加率为 2.0 倍以下，即使加热也不大会引起聚合物链的支链或分子间交联，因此可以认为能够抑制凝胶化。

与此相反，由于比较例 1 的含内酯环聚合物将叔丁基型的过氧化物用作聚合引发剂来制备，一旦加热熔体粘度就会急剧上升，通过聚合物链的支链或分子间交联，因此可以认为，这样就会发生凝胶化。

这样，当制备含内酯环聚合物时，只要不使用以往制造方法中使用的叔丁基型的过氧化物、而是使用叔戊基型的过氧化物、偶氮系引发剂、活性自由基系引发剂等的那些从聚合物链中夺取氢的能力低的聚合引发剂，且使分子量处于所规定的范围内来制备，就可以得到异物少、凝胶化难的含内酯环聚合物。

本发明的含内酯环聚合物不仅透明性和耐热性优良，而且具有机械强度、成型加工性等所希望的特性，同时，由于特别是异物少、凝胶化难，因此可以广泛用于光学用途等中，特别是在与光学材料有关的领域中做出很大的贡献。

【表 1】

	重均分子量	玻璃化转变 温度 (°C)	熔体流动速 率 (g/10min)	内酯环化率 (%)	聚合物凝胶 含有量 (个/100g)		熔融粘度 (泊)		粘度增加率 (加热后 / 加热前)
					混炼试验前	混炼试验后	加热前	加热后	
实施例 1	147,700	130	11.0	97	2	2	2,100	3,700	1.76
实施例 2	141,000	130	13.0	97	58	60	2,050	3,800	1.85
实施例 3	168,000	131	7.2	94	5	5	4,400	8,000	1.82
实施例 4	72,000	130	32.5	96	20	20	1,700	2,500	1.47
比较例 1	133,000	130	11.3	96	130	380	2,400	103,400	43.08
比较例 2	305,000	129	0.5	95	280	830	—	—	—