

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/109232 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) *C08F 36/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084674
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013)
- (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 2013-002503 2013 年 1 月 10 日(10.01.2013) JP
- (71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 裕輝(HASHIMOTO Hiroki); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 早川 佳男(HAYAKAWA Yoshio); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 中村 光宏(NAKAMURA Mitsuhiro); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED UNSATURATED POLYHYDROXYHYDROCARBON POLYMER

(54) 発明の名称: ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a hydrogenated unsaturated polyhydroxyhydrocarbon polymer capable of suppressing hydrogenolysis of the end hydroxyl groups and other such secondary reactions and achieving a high hydrogenation rate in a short reaction time. A hydrogenated unsaturated polyhydroxyhydrocarbon polymer is obtained by a method including subjecting an unsaturated polyhydroxyhydrocarbon polymer to, in the presence of a hydrogenation catalyst and a reaction solvent, (I) a hydrogenation reaction in a temperature range of 80-130°C until the hydrogenation rate reaches 30 mol% or higher, then (II) a hydrogenation reaction at a temperature higher than 130°C until the hydrogenation rate reaches 98 mol% or higher.

(57) 要約: 末端水酸基の水素分解反応などの副反応を抑制し、短い反応時間で高い水素化率にすることができ、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法を提供する。ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体を、水素化触媒および反応溶媒の存在下、(I) 80°C~130°Cの温度範囲で水素化率30mol%以上となるまで水素化反応を行い、(II) その後、130°Cより高い温度で水素化率98mol%以上となるまで水素化反応を行うことを含む方法によってポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物を得る。



WO 2014/109232 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、末端水酸基の水素分解反応などの副反応を抑制し、短い反応時間で高い水素化率にすることができるポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法に関する。

本願は、2013年1月10日に、日本に出願された特願2013-002503号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ポリブタジエン水素化物の主鎖の末端部に水酸基が結合した、いわゆる末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物が知られている。この末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、末端水酸基変性ポリブタジエン中の主鎖または側鎖の炭素-炭素二重結合に水素付加反応させることによって得られる。例えば、特許文献1には、ポリヒドロキシポリブタジエンを、カーボン担持ルテニウム触媒やアルミナ担持ルテニウム触媒の存在下、100℃にて系内圧力50mg/cm²（約4.9Pa）を保って水素化したことが記載されている。また、特許文献2には、反応温度（例えば、120℃±5℃）を一定に維持して反応圧力35kg/cm²（約3.4MPa）以下の圧力に設定して60%以上の水素化率となるまで水素化反応を行った後、反応温度（例えば、120℃±5℃）を一定に維持して35kg/cm²を超える圧力に設定して99%以上の水素化率となるまで水素化反応を行うことを特徴とするポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体の水素化方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公昭52-24559号公報

特許文献2：特開平9－100317号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところが、従来の方法では、短い反応時間で高い水素化率にしようとする
と、末端水酸基の切断等の副反応が起きやすくなり、ポリヒドロキシ不飽和
炭化水素系重合体水素化物の水酸基価が低下する傾向があった。

[0005] 本発明の課題は、末端水酸基の水素分解反応などの副反応を抑制し、短い
反応時間で高い水素化率にすることができるポリヒドロキシ不飽和炭化水素
系重合体水素化物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、80℃～130℃
の温度範囲で30mol%以上の水素化率となるまで水素化反応を行い、
その後130℃より高い温度で98mol%以上の水素化率となるまで水素
化反応を行うことを含む方法により、上記の課題を解決できることを見出し
、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、以下の形態を包含する。

〔1〕 水素雰囲気にて、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体を、水素
化触媒および反応溶媒の存在下、

（1）80℃～130℃の温度範囲で水素化率30mol%以上となるま
で水素化反応を行い、

（11）その後、130℃より高い温度で水素化率98mol%以上とな
るまで水素化反応を行うことを含むポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体
水素化物の製造方法。

〔2〕（1）の段階における水素圧力が6MPa以下である〔1〕に記載の
方法。

〔3〕（11）の段階における水素圧力が2MPa以上である〔1〕または
〔2〕に記載の方法。

〔4〕水素化触媒が、ニッケル系触媒、コバルト系触媒、ルテニウム系触媒

、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、および白金系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1つである〔1〕～〔3〕のいずれかひとつに記載の方法。

発明の効果

[0008] 本発明の方法によれば、副反応を抑制しつつ、高い水素化率で、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] (ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体)

本発明に用いられるポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体は、分子の主鎖または側鎖に炭素－炭素二重結合を有し、かつ、その分子中に平均0.5個以上の水酸基を有する炭化水素系重合体である。

[0010] ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体は、種々の方法で製造することができる。例えば、共役ジエン系モノマー単独、2種以上の共役ジエン系モノマーの混合物、または共役ジエン系モノマーとこれらと共重合可能な他のモノマーとの混合物を、1) 過酸化水素を反応開始剤として重合させる方法、また、2) 他の反応開始剤、例えば官能基を有するアゾビスイソニトリル化合物を使用して重合させる方法、さらに、3) ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属、または、アルカリ金属と多環芳香族化合物との錯体を触媒としてアニオン重合させ、次いでアルキレンオキシド、エピクロルヒドリン等を反応させ、塩酸、硫酸、酢酸等のプロトン酸で処理する方法、等によって製造することができる。

[0011] この場合、原料共役ジエン系モノマーとしては、1, 3－ブタジエン、イソプレン、1, 3－ペンタジエン、クロロプレン等が挙げられ、また、共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

上記方法で得られる重合体の具体例としては、ポリヒドロキシポリブタジエン、ポリヒドロキシポリイソプレン、ポリヒドロキシポリ1, 3－ペンタ

ジエン、およびヒドロキシ基を有する上記各共重合体等が挙げられる。これらのうち、両末端に水酸基を有するポリブタジエンが好ましい。本発明に用いられるポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体は、1, 4-結合のみで構成されたものまたは1, 2-結合のみで構成されたものであってもよいが、1, 4-結合で構成されたもの（1, 4-結合ユニット）と1, 2-結合で構成されたもの（1, 2-結合ユニット）とが共存するものであることが好ましい。1, 2-結合ユニット／1, 4-結合ユニットのモル比は、特に限定されないが、好ましくは45／55～95／5、より好ましくは50／50～90／10である。また、本発明に用いられるポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体は、数平均分子量が好ましくは300～10000、より好ましくは500～6000である。ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体に含まれる水酸基の数は、水酸基価として、好ましくは50KOHmg／g以上、より好ましくは60KOHmg／g以上である。

[0012] また、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体として市販のものを用いることができる。例えば、NISSO-PB-G-1000（日本曹達社製）、NISSO-PB-G-2000（日本曹達社製）、NISSO-PB-G-3000（日本曹達社製）、Poly bd R45HT（出光興産社製）などを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0013] 本発明に用いられる水素化触媒は、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体の水素化反応を円滑に行わせるための触媒であれば特に限定されない。本発明で用いることができる水素化触媒としては、ニッケル系触媒、コバルト系触媒、ルテニウム系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、白金系触媒およびこれらの混合物または合金系触媒を挙げることができる。これらのうち、水酸基の水素化分解が生じにくいという観点から、ニッケル系触媒、ルテニウム系触媒が好ましい。

[0014] これらの水素化触媒は、単独で、固体または可溶性均一錯体として、或いはカーボン、シリカ、珪そう土等の担体に担持された担体担持型として使用

できる。これらのうち、珪素担体に担持された触媒が好ましい。さらに、水素化触媒としては、上記金属触媒のほか、ニッケル、チタン、コバルト等を含む化合物を有機金属化合物（例えば、トリアルキルアルミニウム、アルキルリチウム等）で還元して得られる金属錯体も使用できる。

[0015] 本発明の方法において使用される水素化触媒の量は、金属の種類や担持量等によって異なるが、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体に対して、好ましくは0.01～20重量%である。水素化触媒は、反応器に固定床として取り付けてもよいし、反応溶媒に懸濁させてもよい。

[0016] 本発明に用いられる反応溶媒は、従来より使用されている各種の有機溶媒が用いられる。該有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソパラフィン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ソルベントナフサ等の炭化水素；*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；或いはこれらの任意組み合わせからなる混合溶媒等を挙げることができるが、これら例示されたものに限定されるものではない。

[0017] 本発明の方法において使用される反応溶媒の量は特に限定されないが、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体100重量部に対して好ましくは30～300重量部である。

[0018] 本発明に用いられる水素は、触媒毒となる成分が含まれていないものであれば特に制限されない。

[0019] 本発明の方法においては水素化反応を少なくとも2段階に分けて行う。

[0020] まず、(1)の段階は、水素化反応開始から所定の水素化率以上になるまでの段階である。所定の水素化率は、30mol%、好ましくは40mol%、さらに好ましくは60mol%、最も好ましくは85mol%である。

(1)段階の終了点である所定水素化率の上限は、好ましくは97mol%である。(1)段階の終了点としての水素化率を低く設定しすぎると、(1)

Ⅰ) 段階において、水酸基の水素分解反応や不飽和結合の熱重合が起きる割合が増え、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の水酸基価が低下する傾向がある。

[0021] なお、水素化率 (mol%) は、以下の式で定義される値である。

$$\text{水素化率 (mol\%)} = (A/B) \times 100$$

式中、Aは、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物中の水素化されているモノマー単位ユニットのモル数、Bは、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物中に含まれる全モノマー単位ユニットのモル数である。AおよびBは¹H-NMRの積分比によって算出する。

[0022] (Ⅰ) の段階においては、温度を80℃～130℃、好ましくは100～130℃、より好ましくは120～130℃の範囲内に維持する。反応温度が低くなると、水素化反応が進行しないか、あるいは、反応が極端に遅くなる傾向がある。(Ⅰ) の段階における反応温度が高くなると、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体同士の間での熱重合反応(副反応)の進行する割合が増加する傾向がある。また、水素ガス導入によって水素圧力を、好ましくは6 MPa以下、より好ましくは4 MPa以下、さらに好ましくは2 MPa以下に調整する。水素圧力の下限は、好ましくは0.2 MPaである。このような水素圧力で水素化反応を行うことにより、副反応を抑えることができる。

[0023] 次に、(Ⅱ) の段階は、前記の所定水素化率から98%以上の水素化率となるまでの段階である。(Ⅱ) の段階は(Ⅰ) の段階において用いた反応器において行ってもよいし、(Ⅰ) の段階において用いた反応器とは別の反応器に反応液を移して行ってもよい。(Ⅰ) の段階と(Ⅱ) の段階とは中断せずに続けて行うことが製造効率の点で好ましい。

[0024] (Ⅱ) の段階においては、温度を130℃より高く、好ましくは140℃以上にする。(Ⅱ) の段階における温度の上限は190℃である。(Ⅱ) の段階における温度が130℃以下である場合は、98 mol%以上の水素化率とすることが困難であるか、または98 mol%以上の水素化率とするまでに非常に長い時間を要する。また、水素ガス導入によって水素圧力

を、好ましくは2 MPa以上、より好ましくは4 MPa以上、さらに好ましくは6 MPa以上に調整する。水素圧力の上限は、反応器の耐圧限界によって決まるが、好ましくは10 MPaである。このような水素圧力で水素化反応を行うことにより、副反応を抑えつつ、短い時間で高い水素化率にすることができる。

- [0025] 水素化反応終了後、公知の方法に従って、生成物であるポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物を単離精製することができる。例えば、水素化触媒を反応溶媒に懸濁して用いた場合には、反応生成物を含む液をろ過して水素化触媒を回収することができる。回収した水素化触媒は公知の方法によって再生させ水素化反応などに再利用することができる。また、反応生成物を含む液を薄膜乾燥、真空乾燥などすることによって反応溶媒を除去し、生成物を単離することができる。

実施例

- [0026] 次に、実施例および比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

- [0027] (水酸基価)

試料1 g中に含まれるOH基をアセチル化するために要する水酸化カリウムのmg数である。JIS K 0070:1992に準拠した方法で測定した。水素化前の水酸基価に対する水素化後の水酸基価との比率を水酸基保持率と定義した。

(ヨウ素価)

試料100グラムと反応するハロゲンの量をヨウ素のグラム数に換算した値である。JIS K 0070:1992に準拠した方法で測定した。

- [0028] (実施例1)

加温用ヒーター、攪拌機構および温度計を備えた容量0.98リットルのオートクレーブに、珪藻土担持ニッケル触媒12.01 gを仕込み、窒素置換した。これに末端水酸基変性ポリブタジエン(「G-1000」日本曹達社製、数平均分子量:1400)の60重量%オクタン溶液250 gを加え

た。

次に、このオートクレーブ内に水素ガスを2.0 MPaとなるまで加圧封入した。120～130℃に維持して水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が0.2 MPaまで下がった。

0.2 MPaになった時点で、水素ガスを2.0 MPaとなるまで加圧封入した。この操作を水素化率が84%となるまで繰り返した。所要時間は15時間であった。この段階で得られた生成物の水酸基価は63.2 KOH mg/gであった。

[0029] オートクレーブ内を165℃まで昇温した。オートクレーブ内の水素圧力が9.2 MPaとなるまで、水素ガスを加圧封入した。温度165℃に維持して3時間水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が8.3 MPaになった。

オートクレーブを室温まで冷却した。反応生成物を含む液を濾過して水素化触媒を除去した。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が99%、ヨウ素価が13.81 g/100 g、水酸基価が64.3 KOH mg/g、水酸基価保持率が90.4%であった。

[0030] (実施例2)

オートクレーブ内を165℃に昇温した後の水素封入の水素圧力を6.4 MPaに変えた以外は実施例1と同じ方法で末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物を得た。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が99%、ヨウ素価が14.91 g/100 g、水酸基価が64.0 KOH mg/g、水酸基価保持率が90.0%であった。

[0031] (実施例3)

加温用ヒーター、攪拌機構および温度計を備えた容量0.98リットルのオートクレーブに、珪藻土担持ニッケル触媒12.01 gを仕込み窒素置換した。これに末端水酸基変性ポリブタジエン（「G-1000」日本曹達社製、数平均分子量：1400）の60重量%オクタン溶液250 gを加えた

。

次に、オートクレーブ内に水素ガスを2.0 MPaとなるまで加圧封入した。120～130℃に維持して水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が0.2 MPaまで下がった。

0.2 MPaになった時点で、水素ガスを2.0 MPaとなるまで加圧封入した。この操作を水素化率が32%となるまで繰り返した。所要時間は5時間であった。この段階で得られた生成物の水酸基価は65.8 KOH mg/gであった。

[0032] 次に、オートクレーブ内に水素ガスを5.5 MPaとなるまで加圧封入した。2時間かけてオートクレーブ内を165℃まで昇温しながら水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が0.9 MPaまで下がった。165℃に達した時点で、オートクレーブ内の水素圧力が9.2 MPaとなるまで水素ガスを加圧封入した。温度を165℃に維持して3時間水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が7.0 MPaになった。

オートクレーブを室温まで冷却した。反応生成物を含む液をろ過して水素化触媒を除去した。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が99%、ヨウ素価が15.11 g/100 g、水酸基価が63.4 KOH mg/g、水酸基価保持率が89.2%であった。

[0033] (実施例4)

加温用ヒーター、攪拌機構および温度計を備えた容量0.98リットルのオートクレーブに、珪藻土担持ニッケル触媒12.01 gを仕込み窒素置換した。これに末端水酸基変性ポリブタジエン（「G-1000」日本曹達社製、数平均分子量：1400）の60重量%オクタン溶液250 gを加えた。

。

次に、オートクレーブ内に水素ガスを2.0 MPaとなるまで加圧封入した。120～130℃に維持して水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が0.2 MPaまで下がった。

0.2 MPa になった時点で、水素ガスを 2.0 MPa となるまで加圧封入した。この操作を水素化率が 34% となるまで繰り返した。所要時間は 5 時間であった。この段階で得られた生成物の水酸基価は 67.3 KOH mg / g であった。

[0034] 次に、オートクレーブ内に水素ガスを 5.7 MPa となるまで加圧封入した。2 時間かけて反応系内を 165℃ まで昇温しながら水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が 1.5 MPa まで下がった。

165℃ に達した時点で、オートクレーブ内の水素圧力が 7.8 MPa となるまで水素ガスを加圧封入した。温度を 165℃ に維持して 3 時間水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が 5.7 MPa になった。

オートクレーブを室温まで冷却した。反応生成物を含む液をろ過して水素化触媒を除去した。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が 99%、ヨウ素価が 13.91 g / 100 g、水酸基価が 62.1 KOH mg / g、水酸基価保持率が 87.3% であった。

[0035] (比較例 1)

加温用ヒーター、攪拌機構および温度計を備えた容量 0.98 リットルのオートクレーブに、珪藻土担持ニッケル触媒 12.01 g を仕込み窒素置換した。これに末端水酸基変性ポリブタジエン（「G-1000」日本曹達社製、数平均分子量：1400）の 60 重量% オクタン溶液 250 g を加えた。

次に、オートクレーブ内に水素ガスを 2.0 MPa となるまで加圧封入した。120～130℃ に維持して水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、オートクレーブ内の水素圧力が 0.2 MPa まで下がった。

0.2 MPa になった時点で、水素ガスを 2.0 MPa となるまで加圧封入した。この操作を水素化率が 96% となるまで繰り返した。所要時間は 15 時間であった。

オートクレーブを室温まで冷却した。反応生成物を含む液をろ過して水素化触媒を除去した。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が96%、ヨウ素価が30.71g/100g、水酸基価が65.5 KOHmg/g、水酸基価保持率が92.1%であった。

[0036] (比較例2)

加温用ヒーター、攪拌機構および温度計を備えた容量0.98リットルのオートクレーブに、珪藻土担持ニッケル触媒12.01gを仕込み窒素置換した。これに末端水酸基変性ポリブタジエン(「G-1000」日本曹達社製、数平均分子量:1400)の60重量%オクタン溶液250gを加えた。

次に、オートクレーブ内に水素ガスを2.0MPaとなるまで加圧封入した。140~150℃に維持して水素化反応を行った。反応によって水素ガスが消費され、系内の水素圧力が0.2MPaまで下がった。

0.2MPaになった時点で、水素ガスを2.0MPaとなるまで加圧封入した。この操作を水素化率が98%となるまで繰り返した。所要時間は15時間であった。

オートクレーブを室温まで冷却した。反応生成物を含む液をろ過して水素化触媒を除去した。得られた末端水酸基変性ポリブタジエン水素化物は、水素化率が98%、ヨウ素価が20.81g/100g、水酸基価が61.8 KOHmg/g、水酸基価保持率が86.9%であった。

[0037] 以上の結果が示すとおり、120~130℃の温度に保って水素化反応を長時間掛けて行っても水素化率が高くなり難い。また140~150℃の温度に保って水素化反応を長時間掛けて行くと、水素化率を高くすることができるが、水酸基価が低下する。

これに対して、本発明の方法によれば、水酸基価をほとんど低下させずに、短い反応時間で高い水素化率にすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水素雰囲気にて、ポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体を、水素化触媒および反応溶媒の存在下、
- (I) 80℃～130℃の温度範囲で水素化率30mol%以上となるまで水素化反応を行い、
- (II) その後、130℃より高い温度で水素化率98mol%以上となるまで水素化反応を行うことを含むポリヒドロキシ不飽和炭化水素系重合体水素化物の製造方法。
- [請求項2] (I) の段階における水素圧力が6MPa以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] (II) の段階における水素圧力が2MPa以上である請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 水素化触媒が、ニッケル系触媒、コバルト系触媒、ルテニウム系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、および白金系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項1～3のいずれかひとつに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/04(2006.01)i, C08F36/14(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)

C08F8/00-8/50, C08F36/00-36/22

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-100317 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 April 1997 (15.04.1997), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 7-247303 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September 1995 (26.09.1995), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 9-176233 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 July 1997 (08.07.1997), entire text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2014 (20.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084674

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-247302 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September 1995 (26.09.1995), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 54-40897 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 31 March 1979 (31.03.1979), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/04(2006.01)i, C08F36/14(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（I P C））

Int.Cl. C08F8/00-8/50, C08F36/00-36/22

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-100317 A（三菱化学株式会社）1997.04.15, 文献全体（ファミリーなし）	1-4
A	JP 7-247303 A（三菱化学株式会社）1995.09.26, 文献全体（ファミリーなし）	1-4
A	JP 9-176233 A（株式会社クラレ）1997.07.08, 文献全体（ファミリーなし）	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

国際調査を完了した日

2 0 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 5

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 請求項の番号
A	JP 7-247302 A (三菱化学株式会社) 1995. 09. 26, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 54-40897 A (三菱化成工業株式会社) 1979. 03. 31, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4