



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0002102
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/02 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08C 19/02 (2013.01)
C08F 297/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7022144
(22) 출원일자(국제) 2023년04월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/014474
(87) 국제공개번호 WO 2023/199875
국제공개일자 2023년10월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-065177 2022년04월11일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 쥬요다구 마루노우찌 2-쥬메 5-2
(72) 발명자
사토 히데유키
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 18
2반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 니이
가타 연구소 내
아라이 히로카쓰
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 18
2반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 니이
가타 연구소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **광학 재료의 제조 방법**

(57) 요약

충분한 내열성을 갖는 광학 재료를 고핵수소첨가율로 얻기 위한, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법이 제공된다. 보다 상세하게는, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법으로서, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류
G02B 1/041 (2013.01)

(72) 발명자
나카무라 유스케

일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다투하마 182
반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니이가
타 연구소 내

마쓰시타 미루

일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다투하마 182
반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니이가
타 연구소 내

가토 노리유키

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법으로서,
 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 제1 모노머 단위와 제2 모노머 단위를 포함하고,
 상기 제1 모노머 단위가, 방향족 바이닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이고,
 상기 제2 모노머 단위가, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 구성 단위이며,
 상기 방법이,
 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체, 용매, 및 수소화 촉매를 이용하여 수소화 반응을 행하는 것에 의해 수소화 중합체를 얻는 것을 포함하고,
 상기 용매가, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매이고,
 상기 제1 용매는, 수소화 전의 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 용해되는 용매이며,
 상기 제2 용매는, 상기 수소화 중합체가 용해되는 용매인,
 광학 재료의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 수소화 촉매가, 환원 처리 후의 수소화 촉매인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 적어도 1종의 제1 용매가, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 및 아이소부티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 적어도 1종의 제2 용매가, 사이클로헥세인, C9~C10 알킬사이클로헥세인, C7~C15 모노알킬사이클로헥세인, C8~C15 다이알킬사이클로헥세인, C9~C15 트라이알킬사이클로헥세인, C10~C15 테트라알킬사이클로헥세인, 사이클로옥테인, C9~C15 모노알킬사이클로옥테인, C10~C15 다이알킬사이클로옥테인, C11~C15 트라이알킬사이클로옥테인, C12~C15 테트라알킬사이클로옥테인, n-옥테인, 및 n-데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 제1 용매의 비점이 50℃ 이상, 또한 발화점이 400℃ 이상인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 제2 용매의 비점이 80℃ 이상, 또한 발화점이 230℃ 이상인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 모노머가, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 클로로스타이렌, 4-메틸스타이렌, 4-tert-뷰틸스타이렌, 및 4-메톡시스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 모노머가, 뷰타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 및 아이소프렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔의 공중합체, 스타이렌과 사이클로펜타다이엔의 공중합체, 및 스타이렌과 아이소프렌의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체에 있어서, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol %)가, 70:30 이상 100:0 미만인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

수소화 반응 후에 탈휘 압출에 의해 중합체의 수지를 형성하는 것을 포함하는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

수소화 반응과 탈휘 압출의 사이에 농축 공정을 추가로 포함하는, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 1종의 제1 용매의 상기 적어도 1종의 제2 용매에 대한 질량비(제1:제2)가 1:9~9:1인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화 촉매가, 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐 또는 니켈을 담지한 고체 촉매인, 광학 재료의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 재료가, 광학 렌즈인, 광학 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 광학 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 근년, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 스타이렌계 수지, 폴리카보네이트 수지, 환상 폴리올레핀 수지를 비롯한 중합체는 다양한 용도에서 이용되고 있고, 특히 그 광학적 특징에 의해, 광학 렌즈, 광디스크 기판 등의 광학 재료로서의 수요가 많다. 이 종류의 광학 재료에 있어서는 높은 투명성뿐만 아니라, 고내열성, 저흡수(吸水)성, 기계 물성 등의 균형이 우수한 고도의 성능이 요구되고 있다. 그와 같은 요구에 응하기 위해, 중합체의 다양한 개량이 행해져 오고 있고, 그와 같은 개량의 일례로서 방향족 중합체의 수소화(핵수소화)를 들 수 있다.

[0003] 예를 들면, 일본 특허 5540703호(특허문헌 1)는 방향족 바이닐 화합물/(메트)아크릴레이트계 공중합체의 수소화에 관한 것이고, 일본 특허공개 2014-77044호(특허문헌 2)는 황 불함유 원료를 이용한 핵수소화 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 일본 특허 2890748호(특허문헌 3)는 수소화 스타이렌계 수지의 제조 방법에 관한 것이고, 일본 특허공표 2001-527095호(특허문헌 4), 일본 특허공표 2002-511501호(특허문헌 5) 및 일본 특허공표 2002-511508호(특허문헌 6)는 방향족 폴리머의 수소화 방법에 관한 것이다. 일본 특허 4224655호(특허문헌 7) 및 일본 특허 5007688호(특허문헌 8)는, 지환식 탄화수소계 공중합체 또는 지환 구조 함유 중합체에 관한 것이고, 이들 중합체를 방향족 중합체의 수소화에 의해 얻을 수 있는 것을 기재하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 5540703호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2014-77044호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 2890748호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공표 2001-527095호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공표 2002-511501호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공표 2002-511508호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 4224655호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 5007688호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 종래 이용되고 있는 스타이렌의 핵수소첨가물이나 스타이렌/아이소프렌 등 공중합체의 핵수소첨가물은, 그 내열성이 충분하다고는 말할 수 없었다. 또한, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 방법에 있어서, 고핵수소첨가율을 얻기 위해서는 장시간 반응을 행할 필요가 있었다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 예의 검토를 행한 결과, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법에 있어서, 반응에 사용하는 용매를 특정한 혼합 용매로 함으로써, 반응 속도가 향상되는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명은 이하의 태양을 포함한다.

[0008] <1>

[0009] 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법으로서,

[0010] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 제1 모노머 단위와 제2 모노머 단위를 포함하고,

[0011] 상기 제1 모노머 단위가, 방향족 바이닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이고,

- [0012] 상기 제2 모노머 단위가, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 구성 단위이며,
- [0013] 상기 방법이,
- [0014] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체, 용매, 및 수소화 촉매를 이용하여 수소화 반응을 행하는 것에 의해 수소화 중합체를 얻는 것을 포함하고,
- [0015] 상기 용매가, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매이고,
- [0016] 상기 제1 용매는, 수소화 전의 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 용해되는 용매이며,
- [0017] 상기 제2 용매는, 상기 수소화 중합체가 용해되는 용매인,
- [0018] 광학 재료의 제조 방법.
- [0019] <2>
- [0020] 상기 수소화 촉매가, 환원 처리 후의 수소화 촉매인, <1>에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0021] <3>
- [0022] 상기 적어도 1종의 제1 용매가, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 및 아이소부티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, <1> 또는 <2>에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0023] <4>
- [0024] 상기 적어도 1종의 제2 용매가, 사이클로헥세인, C9~C10 알킬사이클로헥세인, C7~C15 모노알킬사이클로헥세인, C8~C15 다이알킬사이클로헥세인, C9~C15 트라이알킬사이클로헥세인, C10~C15 테트라알킬사이클로헥세인, 사이클로옥테인, C9~C15 모노알킬사이클로옥테인, C10~C15 다이알킬사이클로옥테인, C11~C15 트라이알킬사이클로옥테인, C12~C15 테트라알킬사이클로옥테인, n-옥테인, 및 n-데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0025] <5>
- [0026] 상기 제1 용매의 비점이 50℃ 이상, 또한 발화점이 400℃ 이상인, <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0027] <6>
- [0028] 상기 제2 용매의 비점이 80℃ 이상, 또한 발화점이 230℃ 이상인, <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0029] <7>
- [0030] 상기 제1 모노머가, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 클로로스타이렌, 4-메틸스타이렌, 4-tert-뷰틸스타이렌, 및 4-메톡시스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0031] <8>
- [0032] 상기 제2 모노머가, 뷰타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 및 아이소프렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, <1>~<7> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0033] <9>
- [0034] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔의 공중합체, 스타이렌과 사이클로펜타다이엔의 공중합체, 및 스타이렌과 아이소프렌의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는, <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0035] <10>
- [0036] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체에 있어서, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol %)가, 70:30 이상 100:0 미만인, <1>~<9> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0037] <11>
- [0038] 수소화 반응 후에 탈휘 압출에 의해 중합체의 수지를 형성하는 것을 포함하는, <1>~<10> 중 어느 하나에 기재

된 광학 재료의 제조 방법.

- [0039] <12>
- [0040] 수소화 반응과 탈취 압출의 사이에 농축 공정을 추가로 포함하는, <1>~<11> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0041] <13>
- [0042] 상기 적어도 1종의 제1 용매의 상기 적어도 1종의 제2 용매에 대한 질량비(제1:제2)가 1:9~9:1인, <1>~<12> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0043] <14>
- [0044] 상기 수소화 촉매가, 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐 또는 니켈을 담지한 고체 촉매인, <1>~<13> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.
- [0045] <15>
- [0046] 상기 광학 재료가, 광학 렌즈인, <1>~<14> 중 어느 하나에 기재된 광학 재료의 제조 방법.

발명의 효과

- [0047] 본 발명의 방법에 의하면, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법에 있어서, 수소첨가 반응의 속도가 향상됨으로써, 효율적으로 제조할 수 있다. 나아가, 반응 시간을 짧게 하는 것에 의해, 분자량의 저하와 같은 폴리머에 대한 대미지를 적게 하는 것이 가능해진다. 본 발명의 방법에 의해, 충분한 내열성을 갖는 광학 재료를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 이하의 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이 실시 형태에만 한정하는 것을 의도하지 않는다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 한, 다양한 형태로 실시할 수 있다.
- [0049] <광학 재료의 제조 방법>
- [0050] 본 발명의 실시형태에 있어서, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법이 제공된다.
- [0051] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법으로서,
- [0052] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 제1 모노머 단위와 제2 모노머 단위를 포함하고,
- [0053] 상기 제1 모노머 단위가, 방향족 바이닐 화합물에서 유래하는 구성 단위이고,
- [0054] 상기 제2 모노머 단위가, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 구성 단위이며,
- [0055] 상기 방법이,
- [0056] 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체, 용매, 및 환원 처리 후의 수소화 촉매를 이용하여 반응기에 투입하여 수소화 반응을 행하는 것에 의해 수소화 중합체를 얻는 것을 포함하고,
- [0057] 상기 용매가, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매이고,
- [0058] 상기 제1 용매는, 수소화 전의 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 용해되는 용매이며,
- [0059] 상기 제2 용매는, 상기 수소화 중합체가 용해되는 용매인, 광학 재료의 제조 방법이 제공된다.
- [0060] <방향족 바이닐 화합물계 중합체>
- [0061] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법은, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 본 명세서에 있어서, 「방향족 바이닐 화합물계 중합체」란, 방향족 바이닐 화합물 유래의 단위를 구성 단위로서 포함하는 중합체를 의미한다. 따라서 방향족 바이닐 화합물계 중합체는, 1종의 방향족 바이닐 화합물 유래의 단위로 이루어지는 중합체(호모폴리머)여도 되고, 2종 이상의 방향족

바이닐 화합물 유래의 단위를 구성 단위로서 포함하거나, 또는 1종 이상의 방향족 바이닐 화합물 유래의 단위와 방향족 바이닐 화합물 이외의 1종 이상의 화합물 유래의 단위를 구성 단위로서 포함하는 공중합체(코폴리머)여도 된다. 방향족 바이닐 화합물 유래의 단위란, 방향족 바이닐 화합물 중의 바이닐기의 C=C 이중 결합이 중합에 의해 열린 상태의 구조를 갖는 단위를 의미한다.

- [0062] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기의 방향족 바이닐 화합물계 중합체는, 제1 모노머 단위와 제2 모노머 단위를 포함한다.
- [0063] (모노머)
- [0064] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 이용하는 방향족 바이닐 화합물계 중합체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 방향족 바이닐 화합물 모노머로서, 스타이렌; α -메틸스타이렌, α -에틸스타이렌, o -메틸스타이렌, m -메틸스타이렌, p -메틸스타이렌, 1,3-다이메틸스타이렌, p -*tert*-뷰틸스타이렌 등의 알킬스타이렌(알킬기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~5이다.); p -하이드록시스타이렌; p -메톡시스타이렌, m -메톡시스타이렌, p -뷰톡시스타이렌 등의 알콕시스타이렌(알콕시기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~5이다.); o -클로로스타이렌, m -클로로스타이렌, p -클로로스타이렌, 2,4-다이클로로스타이렌, 2,6-다이클로로스타이렌 등의 할로젠화 스타이렌; 바이닐나프탈렌 및 바이닐안트라센 등을 이용한 중합체를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 모노머는 1종만을 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 방향족 바이닐 화합물 모노머로서 스타이렌이 사용된다.
- [0065] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 모노머는, 방향족 바이닐 화합물에서 유래하는 모노머이다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 모노머가, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 클로로스타이렌, 4-메틸스타이렌, 4-*tert*-뷰틸스타이렌, 및 4-메톡시스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 제1 모노머는, 스타이렌이다.
- [0066] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 이용하는 방향족 바이닐 화합물계 중합체는, 방향족 바이닐 화합물 모노머에 더하여, 방향족 바이닐 화합물 이외의 화합물의 모노머를 이용한 중합체이다. 그와 같은, 방향족 바이닐 화합물 이외의 화합물의 모노머로서는, (메트)아크릴레이트, 다이엔 및 산 무수물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면,
- [0067] (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 뷰틸, (메트)아크릴산 도데실, (메트)아크릴산 옥타데실 등의 (메트)아크릴산 알킬 에스터(알킬기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~20, 보다 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5이다.);
- [0068] (메트)아크릴산 사이클로헥실, (메트)아크릴산 아이소보닐 등의 (메트)아크릴산 사이클로알킬 에스터 또는 환식 포화 탄화수소 에스터(모두, 환형성 탄소수는, 바람직하게는 5~20, 보다 바람직하게는 5~10이다.);
- [0069] (메트)아크릴산 (2-하이드록시에틸), (메트)아크릴산 (2-하이드록시프로필), (메트)아크릴산 (2-하이드록시-2-메틸프로필) 등의 (메트)아크릴산 하이드록시알킬 에스터(알킬기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~20, 보다 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5이다.);
- [0070] (메트)아크릴산 (2-메톡시에틸), (메트)아크릴산 (2-에톡시에틸) 등의 (메트)아크릴산 알콕시알킬 에스터(알킬기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~20, 보다 바람직하게는 1~10, 더 바람직하게는 1~5이다. 또한, 알콕시기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5, 더 바람직하게는 1 또는 2이다.);
- [0071] (메트)아크릴산 페닐 등의 (메트)아크릴산 페닐 에스터;
- [0072] (메트)아크릴산 벤질 등의 (메트)아크릴산 아릴알킬 에스터(아릴기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 6~10이다. 또한, 알킬기 부위의 탄소수는, 바람직하게는 1~5이다.);
- [0073] 2-(메트)아크릴로일옥시에틸 포스포릴콜린 등의 인지질 구조를 갖는 (메트)아크릴산 에스터
- [0074] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. (메트)아크릴레이트는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. (메트)아크릴레이트로서는, (메트)아크릴산 메틸이 바람직하다.
- [0075] 다이엔으로서, 예를 들면, 1,2-뷰타다이엔, 1,3-뷰타다이엔, 1,2-펜타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 1,4-펜타다이엔, 1,2-헥사다이엔, 1,3-헥사다이엔, 1,4-헥사다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,3-헵타다이엔, 1,3-옥타다이엔, 1,3-노나다이엔, 1,3-데카다이엔, 아이소프렌, 사이클로펜타다이엔, 1,3-사이클로헥사다이엔 및 1,4-사이클로헥사다이엔 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 다이엔으로서 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을

비용해도 된다. 다이엔으로서는, 공액 다이엔, 예를 들면 1,3-뷰타다이엔 또는 아이소프렌이 바람직하다.

- [0076] 산 무수물로서는, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 및 아코니트산 등의 산 무수물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 무수물로서는, 그 중에서도 무수 말레산이 바람직하다.
- [0077] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제2 모노머는, 공액 다이엔 화합물에서 유래하는 모노머이다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제2 모노머가, 뷰타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 및 아이소프렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 제2 모노머는, 뷰타다이엔이다.
- [0078] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 이용하는 방향족 바이닐 화합물계 중합체는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한에 있어서, 상기 제1 모노머 및 제2 모노머 이외의 모노머를 구성 성분으로서 포함하고 있어도 된다. 상기의 방향족 바이닐 화합물계 중합체는, 예를 들면, 상기 제1 모노머 및 제2 모노머 이외의 모노머 성분을 전체 모노머 성분에서 몰비로 0~10% 또는 0~5% 포함하고 있어도 된다. 상기 제1 모노머 및 제2 모노머 이외의 모노머로서는, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 무수 말레산, 아세트산 바이닐, 아크릴로나이트릴, 에틸렌, 프로필렌 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0079] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔(1,2-뷰타다이엔, 1,3-뷰타다이엔 또는 이들의 조합)의 공중합체, 스타이렌과 아이소프렌의 공중합체, 스타이렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체, 스타이렌과 무수 말레산의 공중합체, 스타이렌과 아세트산 바이닐의 공중합체 및 폴리스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔(1,2-뷰타다이엔, 1,3-뷰타다이엔 또는 이들의 조합)의 공중합체, 스타이렌과 아이소프렌의 공중합체, 스타이렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체, 스타이렌과 무수 말레산의 공중합체, 스타이렌과 아세트산 바이닐의 공중합체 및 폴리스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 중합체이다. 이들 중합체는, 후술하는 바와 같이 각 모노머로부터 중합해도 되고, 시판되는 것을 이용해도 된다. 예를 들면, 폴리스타이렌으로서는, PS 재래제의 「GPPS HF77」 등을 이용할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔의 공중합체, 스타이렌과 사이클로펜타다이엔의 공중합체, 및 스타이렌과 아이소프렌의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체가, 스타이렌과 뷰타다이엔의 공중합체이다.
- [0081] (방향족 바이닐 화합물계 중합체의 제조 방법)
- [0082] 방향족 바이닐 화합물계 중합체는 여러 가지 모노머를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 1종 또는 복수종의 방향족 바이닐 화합물을 중합시키는 방법이나, 방향족 바이닐 화합물을 방향족 바이닐 화합물 모노머 이외의 모노머와 공중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 라디칼 중합법, 이온 중합법, 배위 중합법 등의 기지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0083] 라디칼 중합법으로서는, 괴상 중합법, 용액 중합법, 유화 중합법, 현탁 중합법 등, 기지의 방법을 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 괴상 중합법이나 용액 중합법의 예로서는, 모노머 성분, 연쇄 이동제 및 중합 개시제(및 용액 중합법의 경우에는 추가로 용매)를 혼합한 모노머 조성물을 완전 혼합조에 연속적으로 공급하여, 100~180℃에서 중합하는 연속 중합법 등이 있다. 용액 중합법에서 사용하는 용매로서는, 예를 들면,
- [0084] 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인 등의 탄화수소계 용매;
- [0085] 아세트산 에틸 등의 에스터계 용매;
- [0086] 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤계 용매;
- [0087] 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 에터계 용매;
- [0088] 메탄올이나 아이소프로판올 등의 알코올계 용매
- [0089] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0090] 이온 중합법으로서는, 음이온 중합법 및 양이온 중합법을 들 수 있지만, 특히, 방향족 바이닐과 뷰타다이엔을 모노머 성분으로서 이용하여 제조되는 공중합체를 제조하는 방법으로서, 그 중에서도 음이온 중합법이 바람직하게 이용된다. 음이온 중합법으로서는, 용매 중에서 음이온 중합 개시제를 이용하여 방향족 바이닐 모노머를 중합하여, 활성 말단을 갖는 방향족 바이닐 중합체 블록을 형성한 후, 방향족 바이닐 중합체 블록의 활성 말단

으로부터 뷰타다이엔 블록을 중합하여 활성 말단을 갖는 방향족 바이닐/뷰타다이엔 다이블록 공중합체를 얻은 후, 커플링제를 이용하여 방향족 바이닐/뷰타다이엔 다이블록 공중합체끼리를 반응시키고, 마지막으로, 잔존한 활성 말단을 중합 정지제로 실활시킴으로써 얻는 방법이 있다. 사용하는 용매로서는, 예를 들면,

- [0091] 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인 등의 탄화수소계 용매;
- [0092] 아세트산 에틸 등의 에스터계 용매;
- [0093] 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤계 용매;
- [0094] 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 에터계 용매;
- [0095] 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 중합 개시제로서는, 음이온 중합의 경우는, n-뷰틸리튬 등의 알킬리튬 화합물이 흔히 이용된다. 중합 정지제로서는, 예를 들면, 메탄올, 아이소프로판올 등의 알코올 화합물을 이용할 수 있다.
- [0096] 한편, 중합 후의 반응 혼합액을 완전 혼합조로부터 배출하고 나서 탈휘 압출기나 감압 탈휘조에 도입하여, 휘발분(모노머 성분 및 용매 등)을 증류 제거하는 것에 의해, 방향족 바이닐 화합물의 중합체나 방향족 바이닐 화합물을 방향족 바이닐 화합물 모노머 이외의 모노머의 공중합체(이들을 총칭하여 간단히 「방향족 바이닐 화합물계 중합체」라고도 칭한다)를 얻을 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 구성하는, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol%)가, 70:30 이상 100:0 미만이어도 된다.
- [0098] 본 발명의 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 구성하는, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol%)는, 예를 들면, 70:30 이상, 75:25 이상, 80:20 이상, 85:15 이상, 86:14 이상, 87:13 이상, 88:12 이상, 89:11 이상, 90:10 이상, 91:9 이상, 92:8 이상, 93:7 이상, 94:6 이상, 95:5 이상, 96:4 이상, 97:3 이상, 98:2 이상, 99:1 이상이어도 된다.
- [0099] 본 발명의 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 구성하는, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol%)는, 예를 들면, 100:0 미만, 99:1 이하, 98:2 이하, 97:3 이하, 96:4 이하, 95:5 이하, 94:6 이하, 93:7 이하, 92:8 이하, 91:9 이하, 90:10 이하, 89:11 이하, 88:12 이하, 87:13 이하, 86:14 이하, 85:15 이하, 80:20 이하, 75:25 이하여도 된다.
- [0100] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 구성하는, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol%)가, 70:30 이상 100:0 미만이다. 본 발명의 실시형태에 있어서, 상기 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 구성하는, 상기 제1 모노머 단위와, 상기 제2 모노머 단위의 중합비(mol%)는, 예를 들면,
- [0101] 70:30 이상 100:0 미만, 75:25 이상 100:0 미만, 80:20 이상 100:0 미만, 85:15 이상 100:0 미만, 86:14 이상 100:0 미만, 87:13 이상 100:0 미만, 88:12 이상 100:0 미만, 89:11 이상 100:0 미만, 90:10 이상 100:0 미만, 91:9 이상 100:0 미만, 92:8 이상 100:0 미만, 93:7 이상 100:0 미만, 94:6 이상 100:0 미만, 95:5 이상 100:0 미만, 96:4 이상 100:0 미만, 97:3 이상 100:0 미만, 98:2 이상 100:0 미만, 99:1 이상 100:0 미만;
- [0102] 70:30 이상 99:1 이하, 75:25 이상 99:1 이하, 80:20 이상 99:1 이하, 85:15 이상 99:1 이하, 86:14 이상 99:1 이하, 87:13 이상 99:1 이하, 88:12 이상 99:1 이하, 89:11 이상 99:1 이하, 90:10 이상 99:1 이하, 91:9 이상 99:1 이하, 92:8 이상 99:1 이하, 93:7 이상 99:1 이하, 94:6 이상 99:1 이하, 95:5 이상 99:1 이하, 96:4 이상 99:1 이하, 97:3 이상 99:1 이하, 98:2 이상 99:1 이하;
- [0103] 70:30 이상 98:2 이하, 75:25 이상 98:2 이하, 80:20 이상 98:2 이하, 85:15 이상 98:2 이하, 86:14 이상 98:2 이하, 87:13 이상 98:2 이하, 88:12 이상 98:2 이하, 89:11 이상 98:2 이하, 90:10 이상 98:2 이하, 91:9 이상 98:2 이하, 92:8 이상 98:2 이하, 93:7 이상 98:2 이하, 94:6 이상 98:2 이하, 95:5 이상 98:2 이하, 96:4 이상 98:2 이하, 97:3 이상 98:2 이하;
- [0104] 70:30 이상 97:3 이하, 75:25 이상 97:3 이하, 80:20 이상 97:3 이하, 85:15 이상 97:3 이하, 86:14 이상 97:3 이하, 87:13 이상 97:3 이하, 88:12 이상 97:3 이하, 89:11 이상 97:3 이하, 90:10 이상 97:3 이하, 91:9 이상 97:3 이하, 92:8 이상 97:3 이하, 93:7 이상 97:3 이하, 94:6 이상 97:3 이하, 95:5 이상 97:3 이하, 96:4 이상 97:3 이하;

- [0105] 70:30 이상 96:4 이하, 75:25 이상 96:4 이하, 80:20 이상 96:4 이하, 85:15 이상 96:4 이하, 86:14 이상 96:4 이하, 87:13 이상 96:4 이하, 88:12 이상 96:4 이하, 89:11 이상 96:4 이하, 90:10 이상 96:4 이하, 91:9 이상 96:4 이하, 92:8 이상 96:4 이하, 93:7 이상 96:4 이하, 94:6 이상 96:4 이하, 95:5 이상 96:4 이하;
- [0106] 70:30 이상 95:5 이하, 75:25 이상 95:5 이하, 80:20 이상 95:5 이하, 85:15 이상 95:5 이하, 86:14 이상 95:5 이하, 87:13 이상 95:5 이하, 88:12 이상 95:5 이하, 89:11 이상 95:5 이하, 90:10 이상 95:5 이하, 91:9 이상 95:5 이하, 92:8 이상 95:5 이하, 93:7 이상 95:5 이하, 94:6 이상 95:5 이하;
- [0107] 70:30 이상 94:6 이하, 75:25 이상 94:6 이하, 80:20 이상 94:6 이하, 85:15 이상 94:6 이하, 86:14 이상 94:6 이하, 87:13 이상 94:6 이하, 88:12 이상 94:6 이하, 89:11 이상 94:6 이하, 90:10 이상 94:6 이하, 91:9 이상 94:6 이하, 92:8 이상 94:6 이하, 93:7 이상 94:6 이하;
- [0108] 70:30 이상 93:7 이하, 75:25 이상 93:7 이하, 80:20 이상 93:7 이하, 85:15 이상 93:7 이하, 86:14 이상 93:7 이하, 87:13 이상 93:7 이하, 88:12 이상 93:7 이하, 89:11 이상 93:7 이하, 90:10 이상 93:7 이하, 91:9 이상 93:7 이하, 92:8 이상 93:7 이하;
- [0109] 70:30 이상 92:8 이하, 75:25 이상 92:8 이하, 80:20 이상 92:8 이하, 85:15 이상 92:8 이하, 86:14 이상 92:8 이하, 87:13 이상 92:8 이하, 88:12 이상 92:8 이하, 89:11 이상 92:8 이하, 90:10 이상 92:8 이하, 91:9 이상 92:8 이하;
- [0110] 70:30 이상 91:9 이하, 75:25 이상 91:9 이하, 80:20 이상 91:9 이하, 85:15 이상 91:9 이하, 86:14 이상 91:9 이하, 87:13 이상 91:9 이하, 88:12 이상 91:9 이하, 89:11 이상 91:9 이하, 90:10 이상 91:9 이하;
- [0111] 70:30 이상 90:10 이하, 75:25 이상 90:10 이하, 80:20 이상 90:10 이하, 85:15 이상 90:10 이하, 86:14 이상 90:10 이하, 87:13 이상 90:10 이하, 88:12 이상 90:10 이하, 89:11 이상 90:10 이하;
- [0112] 70:30 이상 89:11 이하, 75:25 이상 89:11 이하, 80:20 이상 89:11 이하, 85:15 이상 89:11 이하, 86:14 이상 89:11 이하, 87:13 이상 89:11 이하, 88:12 이상 89:11 이하;
- [0113] 70:30 이상 88:12 이하, 75:25 이상 88:12 이하, 80:20 이상 88:12 이하, 85:15 이상 88:12 이하, 86:14 이상 88:12 이하, 87:13 이상 88:12 이하;
- [0114] 70:30 이상 87:13 이하, 75:25 이상 87:13 이하, 80:20 이상 87:13 이하, 85:15 이상 87:13 이하, 86:14 이상 87:13 이하;
- [0115] 70:30 이상 86:14 이하, 75:25 이상 86:14 이하, 80:20 이상 86:14 이하, 85:15 이상 86:14 이하;
- [0116] 70:30 이상 85:15 이하, 75:25 이상 85:15 이하, 80:20 이상 85:15 이하;
- [0117] 70:30 이상 80:20 이하, 75:25 이상 80:20 이하;
- [0118] 70:30 이상 75:25 이하;
- [0119] 의 어느 것이어도 된다.
- [0120] 본 발명의 몇몇 실시형태에 이용하는 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 중량 평균 분자량으로서는, 10,000~1,000,000이 바람직하고, 50,000~700,000이 보다 바람직하고, 100,000~500,000이 더 바람직하며, 130,000~250,000이 특히 바람직하다. 10,000 미만 또는 1,000,000을 초과하는 중합체도 본 발명의 몇몇 실시형태에 따른 방법에 의해 핵수소화할 수 있지만, 중량 평균 분자량이 상기 범위 내인 공중합체 쪽이, 기계 강도가 충분하여, 실용성에 견딜 수 있는 것, 및 점도가 적당하여, 취급이 용이한 것으로부터 바람직하다. 한편, 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 테트라하이드로푸란을 용매로 하여 폴리스타이렌 환산으로 구한 값이다.
- [0121] <수소화>
- [0122] 본 명세서에 있어서, 「방향족 바이닐 화합물계 중합체의 수소화」란, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환에 수소를 부가하는 반응을 의미하고, 예를 들면, 벤젠환이 사이클로헥세인으로 환원된다. 이와 같은 수소화는, 핵수소화나 핵수첨이라고도 칭해진다.
- [0123] (용매)
- [0124] 본 발명의 몇몇 실시형태에서 이용하는 방향족 바이닐 화합물계 중합체는 적당한 용매에 용해하여 수소화를 행

하지만, 용매 선정 시에 고려하는 점으로서, 수소화 전후의 중합체(즉, 방향족 폴리머 및 수소화 폴리머의 양쪽)의 용해성이 양호하고, 또한 수소화되는 부위를 가지지 않는 것이 바람직하다. 나아가, 반응이 신속하게 행해지는 용매이면 보다 바람직하다. 이는, 수소화의 속도가 향상됨으로써 반응 시간이 짧아져, 분자량의 저하와 같은 폴리머에 대한 대미지를 적게 하는 것이 가능해지기 때문이다. 또한, 수소화 후의 용매 성분의 탈휘를 상정한 경우, 용매의 발화점이 높은 것이 바람직하다. 탈휘 압출 공정을 행할 수 있으면, 효율적으로 수소화 중합체를 제조할 수 있는 점에서 바람직하다.

- [0125] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서의 제조 방법에서 이용하는 용매는, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매이다. 여기에서, 제1 용매는 수소화 전의 중합체의 용해성이 높은 것이 바람직하고, 제2 용매는 수소화 후의 중합체의 용해성이 높은 것이 바람직하다. 그러나, 중합체의 용매에 대한 용해성은 예측이 용이하지는 않아, 이와 같은 2종류의 용매를 혼합했다고 해서 반드시 수소화 반응 전후의 중합체의 양쪽이 양호하게 용해되는 용매가 얻어지는 것은 아니다.
- [0126] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 용매가, 적어도 1종의 제1 용매와, 적어도 1종의 제2 용매를 포함하는 혼합 용매이고,
- [0127] 상기 제1 용매는, 수소화 전의 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 용해되는 용매이며,
- [0128] 상기 제2 용매는, 상기 수소화 중합체가 용해되는 용매이다.
- [0129] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 용매는, 에스터계 용매여도 되고, 바람직하게는 카복실산 에스터이다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 용매가, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 및 아이소부티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 용매는, 아이소부티르산 메틸이다. 본 발명의 다른 실시형태에 있어서, 상기 제1 용매는, 아세트산 메틸이다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 제1 용매는 아세트산 에틸이다.
- [0130] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 용매의 비점이 50℃ 이상, 또한 발화점이 400℃ 이상이다. 높은 비점 및 발화점을 갖는 용매를 이용함으로써, 탈휘 압출 공정을 행할 수 있어 효율적이다. 그와 같은 용매로서는, 아이소부티르산 메틸, 아세트산 에틸 및 아세트산 뷰틸을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0131] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 용매는, 탄화수소계 용매여도 된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 적어도 1종의 제2 용매가, 사이클로헥세인, C9~C10 알킬사이클로헥세인, C7~C15 모노알킬사이클로헥세인, C8~C15 다이알킬사이클로헥세인, C9~C15 트라이알킬사이클로헥세인, C10~C15 테트라알킬사이클로헥세인, 사이클로옥테인, C9~C15 모노알킬사이클로옥테인, C10~C15 다이알킬사이클로옥테인, C11~C15 트라이알킬사이클로옥테인, C12~C15 테트라알킬사이클로옥테인, n-옥테인, 및 n-데케인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0132] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제2 용매의 비점이 80℃ 이상, 또한 발화점이 230℃ 이상이다. 높은 비점 및 발화점을 갖는 용매를 이용함으로써, 탈휘 압출 공정을 행할 수 있어 효율적이다. 그와 같은 용매로서, 사이클로헥세인, 사이클로펜테인, 메틸사이클로헥세인, n-헵테인, 2,2,4-트라이메틸펜테인, 사이클로옥테인, 1,3-다이메틸사이클로헥세인, 에틸사이클로헥세인, 1,2,4-트라이메틸사이클로헥세인, 테칼린(cis,trans-데카하이드로나프탈렌), 및 스와클린 150 등을 들 수 있다.
- [0133] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 적어도 1종의 제1 용매의 상기 적어도 1종의 제2 용매에 대한 질량비(제1:제2)는 1:9~9:1이다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서, 적어도 1종의 제1 용매의 적어도 1종의 제2 용매에 대한 질량비(제1 용매:제2 용매)는, 예를 들면,
- [0134] 1:9~9:1, 1:9~8:2, 1:9~7:3, 1:9~6:4, 1:9~5:5, 1:9~4:6, 1:9~3:7, 1:9~2:8;
- [0135] 2:8~9:1, 2:8~8:2, 2:8~7:3, 2:8~6:4, 2:8~5:5, 2:8~4:6, 2:8~3:7;
- [0136] 3:7~9:1, 3:7~8:2, 3:7~7:3, 3:7~6:4, 3:7~5:5, 3:7~4:6;
- [0137] 4:6~9:1, 4:6~8:2, 4:6~7:3, 4:6~6:4, 4:6~5:5;
- [0138] 5:5~9:1, 5:5~8:2, 5:5~7:3, 5:5~6:4;
- [0139] 6:4~9:1, 6:4~8:2, 6:4~7:3;

- [0140] 7:3~9:1, 7:3~8:2;
- [0141] 8:2~9:1;
- [0142] 이어도 된다. 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 폴리스타이렌인 경우, 제1 용매:제2 용매는 1:9~5:5가 바람직하다. 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 스타이렌과 메틸 메타크릴레이트의 공중합체인 경우, 제1 용매:제2 용매는 3:7~7:3이 바람직하다. 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 스타이렌과 무수 말레산의 공중합체인 경우, 제1 용매:제2 용매는 3:7~9:1이 바람직하다. 방향족 바이닐 화합물계 중합체가 스타이렌과 뷰타다이엔 또는 아이소프렌의 공중합체인 경우, 제1 용매:제2 용매는 1:9~7:3이 바람직하다.
- [0143] (수소화 촉매)
- [0144] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매의 유효 성분으로서, 접촉 수소화능을 갖는 금속 원소(이하, 「특정 금속 성분」이라고 한다.)를 들 수 있다. 특정 금속 성분으로서, 예를 들면, 니켈, 코발트, 철, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 백금, 이리듐, 구리, 은, 몰리브데넘, 텅스텐, 크로뮴, 및 레늄을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 특정 금속 성분은, 수소화능을 나타내는 것이면, 금속의 상태여도, 양이온의 상태여도 된다. 이들 중에서는, 일반적으로는, 금속 상태 쪽이 수소화능이 강하고, 환원 분위기하에서 안정적이기 때문에, 금속의 상태인 것이 바람직하다. 특정 금속 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여, 고체 촉매에 함유된 상태에서 이용할 수 있다. 특정 금속 성분을 2종 이상 이용하는 경우, 그들의 조합, 혼합 비율 및 형태에 대하여 특별히 제한은 없고, 개개의 금속의 혼합물, 혹은 합금 또는 금속간 화합물과 같은 형태로 이용할 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서, 수소화 촉매는, 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 담지한 고체 촉매인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 팔라듐을 담지한 고체 촉매이다.
- [0145] 이들 특정 금속 성분의 원료에 특별히 제한은 없고, 종래 기지의 방법에 의해 촉매를 조제할 때에 원료로서 이용되는 것을 채용할 수 있다. 그와 같은 원료로서는, 예를 들면, 각각의 금속 원소의 수산화물, 산화물, 불화물, 염화물, 브로민화물, 아이오딘화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 암민 착체 및 카보닐 착체를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.
- [0146] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매는, 금속 성분으로서 특정 금속 성분을 단독으로 또는 접촉 수소화능을 갖지 않는 금속과 조합하여 이용할 수도 있다. 그 예로서는, 특정 금속 성분의 금속 미분말로 구성되는 팔라듐 블랙 및 백금 블랙과 같은 촉매, 및, 특정 금속 성분과 알루미늄과 소량의 첨가물로부터 합금을 형성하고, 그 후에 알루미늄의 전부 또는 일부를 리칭(leaching)시키는 것에 의해 조제되는 스펀지 촉매를 들 수 있다.
- [0147] 또한, 촉매의 활성, 선택성 및 물성 등을 한층 향상시키기 위해서, 알칼리 금속 원소로서 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘, 알칼리 토류 금속 원소로서 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 할로젠 원소로서 불소, 염소, 브로민 및 아이오딘, 보조 첨가 원소로서 수은, 납, 비스무트, 주석, 텔루륨 및 안티모니로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 화합물(이하, 특정 첨가 성분이라고 약기한다.)을, 전술한 특정 금속 성분과 함께 촉매에 첨가하여 이용할 수도 있다.
- [0148] 이들 특정 첨가 성분의 원료에 특별히 제한은 없고, 종래 기지의 방법에 의해 촉매를 조제할 때에 원료로서 이용된 것을 채용할 수 있다. 그와 같은 원료로서는, 예를 들면, 각각의 금속 원소의 수산화물, 산화물, 불화물, 염화물, 브로민화물, 아이오딘화물, 황산염, 질산염, 아세트산염 및 암민 착체를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다. 또한, 특정 첨가 성분의 첨가 방법, 및 특정 첨가 성분과 특정 금속 성분의 비율에 대해서도 특별히 제한은 없다.
- [0149] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매에 있어서, 특정 금속 성분에 비금속 물질을 조합하여 이용할 수도 있다. 비금속 물질로서는, 예를 들면, 주로, 원소 단체(單體), 탄화물, 질화물, 산화물, 수산화물, 황산염, 탄산염 및 인산염을 들 수 있다(이하, 「특정 비금속 성분」이라고 한다.). 그 구체예로서는, 예를 들면, 그래파이트, 다이아몬드, 활성탄, 탄화 규소, 질화 규소, 질화 알루미늄, 질화 붕소, 산화 붕소, 산화 알루미늄(알루미나), 산화 규소(실리카), 산화 타이타늄, 산화 지르코늄, 산화 하프늄, 산화 란타넘, 산화 세륨, 산화 이트륨, 산화 나이오븀, 규산 마그네슘, 규산 칼슘, 알루미늄산 마그네슘, 알루미늄산 칼슘, 산화 아연, 산화 크로뮴, 알루미늄노실리케이트, 알루미늄노실리코포스페이트, 알루미늄노포스페이트, 보로포스페이트, 인산 마그네슘, 인산 칼슘, 인산 스트론튬, 수산화 아파타이트(하이드록시인산 칼슘), 염화 아파타이트, 불화 아파타이트, 황산 칼슘, 황산 바륨 및 탄산 바륨을 들 수 있다. 특정 비금속 성분은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이

용된다. 2종 이상을 조합하여 이용하는 경우의 조합이나 혼합 비율, 형태에 대해서는 특별히 제한은 없고, 개개의 화합물의 혼합물, 복합 화합물, 또는 복염과 같은 형태로 이용할 수 있다.

[0150] 공업적으로 이용하는 관점에서, 간편하고 염가로 얻어지는 특정 비금속 성분이 바람직하다. 그와 같은 특정 비금속 성분으로서 바람직한 것은, 지르코늄 화합물, 알루미늄 화합물 및 아파타이트 화합물이며, 보다 바람직하게는 지르코늄 화합물 및 아파타이트 화합물이다. 그들 중에서도 특히 바람직한 것은, 산화 지르코늄 및 수산화 아파타이트(하이드록시인산 칼슘)이다. 나아가서는, 전술한 특정 첨가 성분을 이용하여, 이들 특정 비금속 성분의 일부 또는 전부를, 수식하거나 이온 교환하거나 한 것도 이용할 수 있다.

[0151] 또한, 특정 비금속 성분으로서, 특정 금속 성분의 탄화물, 질화물 및 산화물 등도 이용하는 것이 가능하다. 단, 이들을 수소 환원 분위기에 노출시키면, 일부가 금속으로까지 환원되기 때문에, 이와 같은 경우에는, 일부가 특정 금속 성분으로서, 나머지가 비금속 성분으로서 이용되게 된다. 이와 같은 경우의 예로서는, 산화 니켈, 산화 철, 산화 코발트, 산화 몰리브데넘, 산화 텅스텐 및 산화 크로뮴 등의 산화물을 들 수 있다.

[0152] 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매로서, 특정 금속 성분을 단독으로 이용해도 되고, 특정 금속 성분과 특정 비금속 성분을 조합하여 이용해도 되고, 경우에 따라서는, 이들에 더하여 특정 첨가 성분을 포함해도 된다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 종래 기지의 방법을 이용할 수 있다. 그 예로서, 특정 금속 성분의 원료 화합물을, 특정 비금속 성분 상에 함침하는 방법(담지법), 특정 금속 성분의 원료 화합물과 특정 비금속 성분의 원료 화합물을 적당한 용매에 함께 용해시킨 후에 알칼리 화합물 등을 이용하여 동시에 석출시키는 방법(공침법), 특정 금속 성분의 원료 화합물과 특정 비금속 성분을 적당한 비율로 혼합 균일화하는 방법(혼련법) 등을 들 수 있다.

[0153] 수소화 촉매의 조성 또는 촉매 조제법의 상황에 따라서는, 특정 금속 성분을 양이온의 상태에서 조제한 후에 환원 처리하여, 금속의 상태로 할 수도 있다. 그를 위한 환원 방법 및 환원제로서는, 종래 기지의 것을 이용할 수 있고, 특별히 제한은 없다. 환원제로서는, 예를 들면, 수소 가스, 일산화 탄소 가스, 암모니아, 하이드라진, 포스핀 및 실레인과 같은 환원성 무기 가스, 메탄올, 폼알데하이드 및 폼산과 같은 저급 할산소 화합물, 수소화 붕소 나트륨 및 수소화 리튬 알루미늄과 같은 수소화물을 들 수 있다. 이들 환원제가 존재하는 기상 중 또는 액상 중에서, 양이온의 상태의 특정 금속 성분을 환원 처리하는 것에 의해, 특정 금속 성분은 금속의 상태로 변환된다. 이때의 환원 처리 조건은, 특정 금속 성분 및 환원제의 종류나 분량 등에 따라, 적합한 조건으로 설정할 수 있다. 이 환원 처리의 조작은, 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 있어서의 수소화 환원 전에, 별도로 촉매 환원 장치를 이용하여 행해도 되고, 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 이용하는 반응기 중에서 반응 개시 전 또는 반응 조작과 동시에 행해도 된다.

[0154] 또한, 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 수소화 촉매의 금속 함유량 및 형상에도 특별히 제한은 없다. 그 형상은 분말상이어도 성형한 것이어도 되고, 성형한 경우의 형상 및 성형법에 대해서도 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 구상품, 타정 성형품 및 압출 성형품, 및 그들을 적당한 크기로 파쇄한 형상을, 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0155] 특히 바람직한 특정 금속 성분은 팔라듐이고, 이것을 이용한 촉매에 대하여 이하에 상세히 기술한다. 특정 금속 성분이 팔라듐인 경우, 팔라듐이 귀금속인 것을 고려하면, 그 사용량은 적고, 또한 팔라듐이 유효하게 이용될 것이 경제적으로 요망된다. 그 때문에, 팔라듐을 촉매 담체에 분산시켜 담지하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0156] 팔라듐의 원료가 되는 팔라듐 화합물로서는, 물 또는 유기 용매에 가용인 팔라듐 화합물이 적합하다. 그와 같은 팔라듐 화합물로서는, 예를 들면, 염화 팔라듐, 테트라클로로팔라듐염, 테트라암민팔라듐염, 질산 팔라듐 및 아세트산 팔라듐을 들 수 있다. 이들 중에서는, 물 또는 유기 용매에 대한 용해도가 높고, 공업적으로 이용하기 쉬우므로, 염화 팔라듐이 바람직하다. 염화 팔라듐은, 염화 나트륨 수용액, 묽은 염산, 암모니아수 등에 용해하여 이용할 수 있다.

[0157] 팔라듐 화합물의 용액을 촉매 담체에 첨가하거나, 혹은 촉매 담체를 팔라듐 화합물의 용액에 침지하는 등을 하여, 촉매 담체 상에 팔라듐 또는 팔라듐 화합물을 고정화한다. 고정화의 방법은 담체로의 흡착, 용매 증류 제거에 의한 정적, 팔라듐 화합물과 작용하는 환원성 물질 및/또는 염기성 물질을 이용한 석출 침착과 같은 방법이 일반적이고, 적절히 적합한 방법이 이용된다. 이와 같은 방법에 의해 조제되는 수소화 촉매에 있어서의 팔라듐의 함유량은, 금속 팔라듐 환산으로, 수소화 촉매의 전량에 대해서 0.01~20질량%이면 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~10질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량%이다. 팔라듐의 함유량이 0.01질량% 이상인 것에 의해, 보다 충분한 수소화 속도가 얻어져, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 전환율이 더 높아진다. 한편, 팔라듐의

함유량이 20질량% 이하이면, 팔라듐의 수소화 촉매에 있어서의 분산 효율이 더 높아지므로, 보다 유효하게 팔라듐을 이용할 수 있다.

- [0158] 팔라듐 화합물이나 촉매 조제법의 상황에 따라서는, 팔라듐은 금속의 상태가 아니라, 양이온의 상태에서 담체에 담지되는 경우가 있다. 그 경우, 담지된 양이온의 팔라듐(예를 들면, 팔라듐 화합물의 상태로 존재)을 금속 팔라듐으로 환원하고 나서 이용할 수도 있다. 그를 위한 환원 방법 및 환원제는, 종래 기지의 것을 채용할 수 있고, 특별히 제한은 없다. 환원제로서는, 예를 들면, 수소 가스, 일산화 탄소 가스, 암모니아 및 하이드라진과 같은 환원성 무기 가스, 메탄올, 폼알데하이드 및 폼산과 같은 저급 할산소 화합물, 에틸렌, 프로필렌, 벤젠 및 톨루엔과 같은 탄화수소 화합물, 수소화 붕소 나트륨 및 수소화 리튬 알루미늄과 같은 수소화물을 들 수 있다. 양이온의 팔라듐을 환원제와 기상 중 또는 액상 중에서 접촉시키는 것에 의해, 용이하게 금속 팔라듐으로 환원할 수 있다. 이때의 환원 처리 조건은, 환원제의 종류 및 분량 등에 따라 적합한 조건으로 설정할 수 있다. 이 환원 처리의 조작은, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서의 수소화 환원 전에, 별도로 촉매 환원 장치를 이용하여 행해도 되고, 본 실시형태의 제조 방법에 이용하는 반응기 중에서 반응 개시 전 또는 반응 조작과 동시에 행해도 된다.
- [0159] 특정 금속 성분과 함께 이용되는 특정 비금속 성분으로서, 바람직한 것의 1종은 지르코늄 화합물이고, 이것을 포함하는 수소화 촉매에 대하여, 이하에 상세히 기술한다. 본 발명의 몇몇 실시형태에 있어서 이용되는 지르코늄 화합물은, 바람직하게는, 산화 지르코늄, 수산화 지르코늄, 탄산 지르코늄, 지르콘산 알칼리 토류염, 지르콘산 희토류염 및 지르콘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합한 것이다.
- [0160] 특히 바람직한 지르코늄 화합물은 산화 지르코늄이고, 그 제법에 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 일반적인 방법으로서 알려져 있는 것은, 가용성 지르코늄염의 수용액을 염기성 물질로 분해하여, 수산화 지르코늄 또는 탄산 지르코늄으로 하고, 그 후에 열분해하는 등을 하여 조제하는 방법이다. 이때의 지르코늄 화합물의 원료에 제한은 없고, 예를 들면, 옥시염화 지르코늄, 옥시질산 지르코늄, 염화 지르코늄, 황산 지르코늄, 지르코늄 테트라알콕사이드, 아세트산 지르코늄 및 지르코늄 아세틸아세토네이트를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다. 또한, 분해를 위해서 이용되는 염기성 물질로서는, 예를 들면, 암모니아, 알킬 아민류, 탄산 암모늄, 탄산수소 암모늄, 수산화 나트륨, 탄산 나트륨, 탄산수소 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 칼륨, 탄산수소 칼륨, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘, 수산화 라타넘, 수산화 이트륨 및 수산화 세륨을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.
- [0161] 특정 비금속 성분으로서 산화 지르코늄을 이용하는 경우, 그 물성이나 형상 등에 특별히 제한은 없다. 또한, 산화 지르코늄의 순도에도, 특별히 제한은 없고, 시판되고 있는 범용 내지 고순도품의 레벨의 순도의 것을, 적절히 이용할 수 있다.
- [0162] 지르코늄 화합물로 대표되는 특정 비금속 성분을 촉매 담체로서 이용할 때, 이들 담체의 형상이나 입경, 기공률 등의 물성이나 금속 성분을 담지하는 방법 등에 대해서도, 특별히 제한은 없다. 반응 방식이나 조건에 적합한 형상, 담체 물성, 담지 방법 등을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.
- [0163] 수소화 촉매는, 수소첨가 반응에 이용하기 전에 환원 처리한 것을 이용해도 된다. 수소첨가 반응에 이용하기 전에 환원 처리하는 것에 의해, 수소첨가 반응의 효율을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 수소화 촉매는, 환원 처리 후의 수소화 촉매이다.
- [0164] (다른 반응 조건)
- [0165] 핵수소화 반응 시의 용액 중에 있어서의 공중합체(방향족 폴리머+핵수소화 폴리머)의 농도는 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~30질량%, 더 바람직하게는 5~25질량%이다. 공중합체의 농도의 상한을 소정의 값 이하로 함으로써, 반응 속도의 저하나 용액 점성의 상승에 의한 취급의 불편함 등을 회피할 수 있다. 또는, 농도의 하한치를 소정의 값 이상으로 하는 것이 생산성 및/또는 경제성의 면에서 바람직하다.
- [0166] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 제조 방법에 있어서의 수소화(수소첨가) 반응은, 방향족 바이닐 화합물계 중합체를 용매에 용해시킨 원료액을 이용하여 행하는데, 현탁상(懸濁床), 또는 고정상(固定床)에서의 반응의 어느 것이어도 되고, 배치식 반응이나 연속 유통식 반응 등 기지의 수법을 이용할 수 있다. 현탁상에서 반응을 행하는 경우, 담체 입경은 통상 0.1~1,000 μm의 범위이고, 바람직하게는 1~500 μm, 더 바람직하게는 5~200 μm이다. 입경을 소정의 크기 이상으로 함으로써 수소화 반응 후의 촉매 분리가 용이해지고, 입경의 상한을 소정의 값 이하로 함으로써 반응 속도가 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0167] 바람직한 반응 조건은, 60~250℃의 온도, 3~30MPa의 수소압, 3~30시간의 반응 시간이다. 반응 온도를 소정의

온도 이상으로 함으로써 반응 속도가 빨라지고, 반응 온도의 상한을 소정의 온도 이하로 함으로써 중합체의 분해나 용매의 수소화 분해와 같은 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 수소압을 소정의 값 이상으로 함으로써 반응 속도를 빠르게 할 수 있지만, 경제적인 관점에서 상한은 30MPa 정도가 바람직하다.

[0168] 상기의 수소화 반응 후의 폴리머 용액으로부터 수소첨가 촉매 및 휘발 성분(용매 등)을 분리하는 것에 의해 핵수소화 폴리머를 얻을 수 있다. 촉매의 분리는, 여과 또는 원심분리 등의 기지의 수법으로 행할 수 있다. 착색, 기계 물성에 대한 영향 등을 고려하면, 폴리머 내의 잔류 촉매 금속 농도는 가능한 한 적게 하는 것이 바람직하고, 10ppm 이하가 바람직하며, 더 바람직하게는 1ppm 이하이다.

[0169] 촉매를 분리 후, 얻어진 핵수소화 폴리머 용액으로부터 용매 등의 휘발 성분을 분리하여 폴리머를 정제하는 방법으로서, 1) 폴리머 용액으로부터 용매를 연속적으로 제거하여 농축액으로 하고, 가열하면서 용융 상태에서 압출하는 것에 의해 펠릿화하는 방법(「탈휘 압출법」이라고도 한다), 2) 폴리머 용액으로부터 용매를 증발시켜 과상물을 얻은 후 펠릿화하는 방법, 3) 폴리머 용액을 빈용매에 가하거나, 또는 폴리머 용액에 빈용매를 가하여 침전시킨 후 펠릿화하는 방법, 4) 열수와 접촉시켜 과상물을 얻은 후 펠릿화하는 방법 등의 기지의 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 의한 제조 방법은, 수소화 반응 후에 탈휘 압출에 의해 중합체의 수지를 형성하는 것을 포함한다. 탈휘 압출은, 예를 들면, 중합조에서 얻어진 중합액을 120℃~180℃로 유지 내지 승온한 상태에서, 벤트구를 구비한 탈휘 압출기에 도입하여 휘발분을 제거함으로써 행할 수 있다. 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 의한 제조 방법은, 수소화 반응과 탈휘 압출의 사이에 농축 공정을 추가로 포함한다.

[0170] 촉매의 분리 및 휘발 성분의 분리를 행할 때에는, 불활성 가스 또는 비산화성 가스 분위기하에서 조작하는 것이 바람직하다. 불활성 가스 및 비산화성 가스로서는 수소나 질소, 헬륨, 아르곤을 이용할 수 있지만, 공업적으로는 염가인 질소나 반응 가스인 수소의 분위기하에서 조작하는 것이 바람직하다.

[0171] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 방법에 의해 얻어지는 수소화 폴리머의 수소화율(핵수소화율)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상, 더 바람직하게는 98% 이상이다. 수소화율은, 실시예에 기재된 바와 같이, 수소화 반응 전후의 UV 스펙트럼 측정에 의해 구할 수 있다.

[0172] <광학 재료>

[0173] 본 발명의 몇몇 실시형태에 의한 방법에 의해 얻어지는 수소화 폴리머는, 예를 들면 적절히, 산화 방지제, 착색제, 이형제, 계면활성제, 항균제 등의 첨가제 등과 혼합하여, 광학 재료 조성물로 할 수 있다. 얻어지는 광학 재료 조성물은 열가소성을 갖고 있기 때문에, 압출 성형이나 사출 성형, 시트 성형체의 2차 가공 성형 등, 여러 가지 열성형에 의해 정밀하고 또한 경제적으로 광학 물품을 제조하는 것이 가능하다. 광학 물품의 구체적인 용도로서는, 각종 도광판이나 도광체, 디스플레이 전면 패널, 플라스틱 렌즈 기관, 광학 필터, 광학 필름, 조명 커버, 조명 간판 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 광학 재료는, 광학 렌즈이다.

[0174] 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 핵수소화된 폴리머는, 가시광 영역의 광선을 양호하게 투과시키기 때문에, 외관은 투명하다. 3mm 두께의 성형품의 전광선 투과율은 90% 이상인 것이 바람직하다. 성형품 표면의 반사에 의한 손실을 면할 수 없기 때문에, 이 전광선 투과율의 상한은 굴절률에 의존하는데, 광학 재료로서 사용되는 경우에는 더 고도의 투명성이 요구되는 경우가 있고, 더 바람직하게는 91% 이상, 가장 바람직하게는 92% 이상이다. 이와 같은 높은 투명성은, 폴리머 내의 방향환을 균일하게 수소화하는 것에 의해 달성된다.

[0175] 또한, 본 발명의 수지를 이용한 가열 성형품의 헤이즈는, 두께 160μm의 가열 성형품에 있어서 바람직하게는 0.0~1.0%, 보다 바람직하게는 0.0~0.8%, 특히 바람직하게는 0.0~0.5%이다. 이와 같은 헤이즈값을 갖는 것에 의해, 본 발명의 수지를 이용한 가열 성형품을, 투명성이 요구되는 용도, 특히 광학 재료에 있어서 적합하게 사용할 수 있다.

[0176] **실시예**

[0177] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 특별히 한정되는 것은 아니다. 한편, 수지의 평가 방법은 다음과 같다.

[0178] (1) 핵수소화율

[0179] 핵수소화율은 수소화 반응 전후의 UV 스펙트럼 측정에 의해 구했다. 즉, 테트라하이드로퓨란(THF)을 용매로 하여 수지를 용해하고, 석영 셀을 이용하여 260nm의 흡수 스펙트럼을 측정하고, 핵수소화 반응 전의 공중합 수지를 이용하여 검량함으로써, 미(未)수소첨가 방향환의 비율을 계산했다. 측정에 이용한 기기는 Thermo사제 자외

가시 분광 광도계 「GENESYS 10S」이지만, 동등한 장치이면 특별히 한정되지 않는다.

- [0180] (2) 중량 평균 분자량
- [0181] 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 구했다. 검출기는 시차 굴절률(RI) 검출기를 사용하고, 용매로서 THF를 이용하고, 표준 폴리스타이렌으로 검량했다. 측정에 이용한 기기는 시마즈 사이언스사제 고속 액체 크로마토그래피 시스템 「Elite LaChrom」이지만, 동등한 장치이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0182] (3) 유리 전이점(Tgm)
- [0183] 수지의 유리 전이점(Tgm)은 시차 주사식 열량 분석(DSC)에 의해 구했다. 측정에 이용한 기기는 SII사(현: 히타치 하이테크 사이언스사)제 「DSC7020」을 이용했지만, 동등한 장치이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0184] (4) 가열 성형품의 전광선 투과율
- [0185] 진동 사출 성형기(파낙제 ROBOSHOT α-S30iA)에 의해, 핵수소화 폴리머를 계량 조건, 보압 조건을 여러 가지 변경하면서 실린더 온도 260℃에서 성형했다. 함몰이 없는 성형품이 안정되게 얻어지게 된 후에, 직경 40mm, 두께 3mm의 원판 시험편을 금형 온도 130℃, 냉각 시간 15초의 조건에서 제작했다. 이 평판 시험편에 대하여, 전광선 투과율을, 무라카미 색채 기술 연구소제 HM-150을 이용하여, JIS K7361-1:1997에 준거하여 투과법으로 측정했다. 전광선 투과율이 91% 이상인 것을 합격으로 했다.
- [0186] (5) 헤이즈값
- [0187] 가열 성형품의 헤이즈를, 무라카미 색채 기술 연구소제 HM-150을 이용하여, JIS K7136:2000에 준거하여 측정했다. 가열 성형품의 헤이즈가 0.5% 이하인 것을 합격으로 했다.
- [0188] <실시예 1>
- [0189] <수소첨가 반응 원료 폴리머 용액의 조제>
- [0190] 중량 평균 분자량 12.7만의 스타이렌과 뷰타다이엔으로 이루어지는 블록 공중합체(수지 1)(덴카(주)제, 클리어렌 530L, 스타이렌/뷰타다이엔 몰비=72.7/27.3) 0.5질량부를, 아이소뷰티르산 메틸(도쿄 화성공업(주)제, 이하, 「IBM」이라고 칭한다)(용매 1) 2.75질량부에 용해한 후, 폴리머 용액으로부터 증류 조작(공비에 의해 0.5질량부 유출(溜出))에 의해 수분량의 저감을 행하여, 증류 탈수 후의 폴리머 용액을 얻었다. 이 증류 탈수 후의 폴리머 용액에 사이클로헥세인(도쿄 화성공업(주)제, 이하 「CH」라고 칭한다) 2.25질량부를 가하여, 10질량% 상당의 수소첨가 반응 원료 폴리머 용액을 조제했다.
- [0191] <원료 폴리머의 수소첨가 반응>
- [0192] 상기에서 얻어진 수소첨가 반응 원료 폴리머 용액을 5.0질량% Pd/ZrO₂ 0.08질량부와 함께, 교반 장치를 구비한 반응 용기에 투입하고, 수소압 9MPa, 온도 180℃의 조건에서 24시간 수소첨가 반응을 행했다. 수첨 반응 후 폴리머 용액으로부터 여과에 의해 촉매를 제거한 후, 과잉의 아이소프로판올 중에 반응액을 적하하여 수지를 석출시켰다. 얻어진 수지 분말을 감압 건조함으로써 건조 수지 분말을 얻었다. 얻어진 수지의 핵수소화율은 99.1%, 중량 평균 분자량은 11.0만, Tg는 143℃였다. 또한, 가열 성형품의 전광선 투과율은 91% 이상, 헤이즈값은 0.5% 이하로, 모두 합격 수준이었다.
- [0193] <실시예 2~6>
- [0194] 표 1에 기재된 조건으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제 및 수소첨가 반응을 실시하여, 광학 재료를 얻었다. 표 1에 기재된 수지 1 및 수지 2, 및 용매 1~용매 4는 하기와 같다.
- [0195] (수지 1) 스타이렌과 뷰타다이엔으로 이루어지는 블록 공중합체(덴카(주)제, 클리어렌 530L, 스타이렌/뷰타다이엔 몰비=72.7/27.3, 중량 평균 분자량 12.7만)
- [0196] (수지 2) 스타이렌과 뷰타다이엔으로 이루어지는 블록 공중합체(덴카(주)제, 클리어렌 730L, 스타이렌/뷰타다이엔 몰비=61.5/38.5, 중량 평균 분자량 11.6만)
- [0197] (용매 1) 아이소뷰티르산 메틸(도쿄 화성공업(주)제, 「IBM」이라고도 한다)
- [0198] (용매 2) 사이클로헥세인(도쿄 화성공업(주)제, 「CH」라고도 한다)

- [0199] (용매 3) 아세트산 뷰틸(도쿄 화성공업(주)제, 「BuOAc」라고도 한다)
- [0200] (용매 4) 스와클린 150(마루젠 석유화학(주)제, 「SWC」라고도 한다)
- [0201] <실시에 7>
- [0202] <수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제>
- [0203] 수지 1 0.5질량부를, 아이소뷰티르산 메틸(도쿄 화성공업(주)제, 이하, 「IBM」이라고 칭한다)(용매 1) 2.75질량부에 용해한 후, 폴리머 용액으로부터 증류 조작(공비에 의해 0.5질량부 유출)에 의해 수분량의 저감을 행하여, 증류 탈수 후의 폴리머 용액을 얻었다.
- [0204] <원료 폴리머의 수소첨가 반응>
- [0205] 교반 장치를 구비한 반응 용기에 미리 5.0질량% Pd/ZrO₂ 0.08질량부와 CH 2.25질량부를 가하고, 수소/질소=5/95(V/V)의 혼합 가스로 치환한 후 180℃에서 1시간 교반함으로써 촉매의 전(前)환원을 행하고, 촉매의 전환 원 후, 반응 용기를 실온까지 식힌 후에, 상기에서 얻어진 증류 탈수 후의 원료 폴리머 용액을 반응 용기에 투입하여 반응을 행한 것 이외에는, 실시예 1의 <원료 폴리머의 수소첨가 반응>과 마찬가지로의 조건에서 수소첨가 반응을 행했다.
- [0206] <실시에 8>
- [0207] <수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제>
- [0208] 실시예 1의 <수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제>와 마찬가지로 행하여, 증류 탈수 후의 폴리머 용액을 얻었다.
- [0209] <원료 폴리머의 수소첨가 반응>
- [0210] 수소첨가 반응의 촉매를 제거한 후의 수지의 취출을, 아이소프로판올에 대한 반응액의 적하가 아니라, 2축 혼련, 탈휘 장치를 구비한 압출기로 온도 260℃, 진공 감압하에서 탈휘 압출하는 것에 의해 폴리머 용액으로부터 용매를 완전히 증류 제거함으로써 행한 것 이외에는, 실시예 1의 <원료 폴리머의 수소첨가 반응>과 마찬가지로의 조건에서 수소첨가 반응을 행했다.
- [0211] <비교예 1>
- [0212] <수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제>
- [0213] 수지 1 0.5질량부를, IBM(용매 1) 5.0질량부에 용해한 후, 폴리머 용액으로부터 증류 조작(공비에 의해 0.5질량부 유출)에 의해 수분량의 저감을 행하여, 증류 탈수 후의 폴리머 용액을 얻었다.
- [0214] <원료 폴리머의 수소첨가 반응>
- [0215] 얻어진 증류 탈수 후의 폴리머 용액을, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 수소첨가 반응을 행했다. 반응 후의 반응 용기 내를 안전화 후 개방 확인하면, 수첨 폴리머가 IBM 용매 중에서 석출되어 있어, 촉매와의 분리가 곤란했기 때문에, 가열 성형품으로 할 수 없어, 가열 성형품의 전광선 투과율과 헤이즈값의 측정은 할 수 없었다.
- [0216] <참고예 1>
- [0217] <수소첨가 반응 원료 폴리머의 조제>
- [0218] 수지 1 0.5질량부를, 사이클로헥세인(용매 2) 5.0질량부에 용해한 후, 폴리머 용액으로부터 증류 조작(공비에 의해 0.5질량부 유출)에 의해 수분량의 저감을 행하여, 증류 탈수 후의 폴리머 용액을 얻었다.
- [0219] <원료 폴리머의 수소첨가 반응>
- [0220] 얻어진 증류 탈수 후의 폴리머 용액을, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 수소첨가 반응을 행했다. 사이클로헥세인의 발화점이 낮기 때문에, 탈휘 압출에 의한 수지의 취출을 할 수 없었다.
- [0221] 실시예 1~8, 비교예 1, 및 참고예 1에 의해 얻어진 결과를 표 1 및 표 2에 각각 나타낸다.

표 1

표 1	원료 수치	실시에 1		실시에 2		실시에 3		실시에 4		실시에 5		실시에 6		실시에 7		실시에 8	
		수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2	수치 1	Pd/ZrO2
	-	5	없음	5	없음	5	없음	2	없음	2	없음	2	없음	5	있음	5	없음
촉매 금속 담지율	%	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	없음	없음
촉매의 전환율의 유무		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	없음	없음
용매		용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 3/용매 2	용매 3/용매 2	용매 1/용매 4	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2	용매 1/용매 2
용매 혼합 질량비	질량/질량	5/5	3/7	6/4	5/5	5/5	6/4	5/5	5/5	5/5	5/5	1/9	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
촉매 첨가율	질량부	8	8	8	8	8	8	20	20	20	20	20	20	8	8	8	8
원료 농도	질량%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
수소화 온도	°C	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
수소화 압력	MPa	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
수소화 시간	h	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	16	24	24	24	24	24
수소화율	%	99.1	98.9	99.3	99.3	99.3	99.3	98.9	98.9	99.3	99.3	98.7	99.5	99.5	99.5	99.0	99.0
중량 평균 분자량	만	11.0	11.2	11.0	11.0	11.0	11.0	11.5	11.5	11.5	11.5	10.3	10.9	10.9	10.9	10.4	10.4
유리 전이 온도	°C	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	145	143	143	143	142	142
전광선 투과율	%	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격
헤이즈값	%	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격

[0222]

표 2

표 2	비교예 1		참고예 1	
	원료 수치	-	수지 1	수지 1
수소화 촉매	-	-	Pd/ZrO2	Pd/ZrO2
촉매 금속 담지율	%		5	5
촉매의 전환율의 유무			없음	없음
용매	-	-	용매 1	용매 2
용매 혼합 질량비	질량/질량		10/0	0/10
촉매 첨가율	질량부		8	8
원료 농도	질량%		10	10
수소화 온도	°C		180	180
수소화 압력	MPa		9	9
수소화 반응 시간	h		24	24
수소화율	%		99.8	98.1
중량 평균 분자량	만		11.4	11.8
유리 전이 온도	°C		143	143
전광선 투과율	%		-	합격
헤이즈값	%		-	합격

[0223]

[0224]

본 발명에 의하면, 방향족 바이닐 화합물계 중합체의 방향환을 수소화(핵수소화)하는 것에 의한 광학 재료의 제조 방법에 있어서, 수소첨가 반응의 속도가 향상됨으로써, 효율적으로 제조할 수 있는 것이 발견되었다. 또한, 반응 시간을 짧게 하는 것에 의해, 분자량의 저하와 같은 폴리머에 대한 대미지를 적게 하는 것이 가능해진다는 효과도 얻어졌다. 나아가, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 광학 재료는, 충분한 내열성을 갖는다.