

(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  
2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/199980 A1**

(51) 国際特許分類:  
*C08G 61/08* (2006.01) *C08F 32/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018427

(22) 国際出願日: 2017年5月16日(16.05.2017)

(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 2016-098019 2016年5月16日(16.05.2016) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寶川 卓士 (HOUKAWA Takashi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).  
藤井 健作 (FUJII Kensaku); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

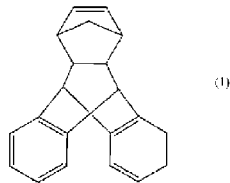
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: HYDROGENATED POLYMER, MOLDING MATERIAL AND RESIN MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 水素化重合体、成形材料および樹脂成形体



(57) Abstract: A hydrogenated polymer that is obtained by hydrogenating 90% or more of all the carbon-carbon unsaturated bonds in the main chain and the side chains and carbon-carbon unsaturated bonds in the aromatic rings of a polymer which contains a unit derived from a monomer represented by formula (1), and which may contain a unit derived from a monomer that is copolymerizable with the monomer represented by formula (1); a molding material which contains this hydrogenated polymer; and a resin molded body which is obtained by molding this molding material.

(57) 要約: 式(1)で示される単量体に由来する単位を含み、且つ、式(1)で示される単量体と共重合可能な単量体に由来する単位を含みうる重合体の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化してなる水素化重合体、この水素化重合体を含有する成形材料、この成形材料を成形して得られる樹脂成形体。



WO 2017/199980 A1

## 明 細 書

発明の名称：水素化重合体、成形材料および樹脂成形体

## 技術分野

[0001] 本発明は、光学素子等の光学用成形体の樹脂成分として有用な水素化重合体、この水素化重合体を含有する成形材料、この成形材料を成形して得られる樹脂成形体に関する。

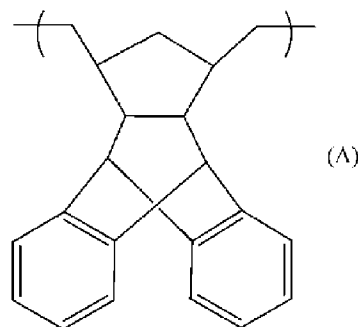
## 背景技術

[0002] レンズ等の光学用成形体の樹脂成分には、透明性に優れることが求められる。この観点から、従来、光学用成形体の樹脂成分として、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリ4-メチルペンテン、非晶性脂環式ポリオレフィン、多環ノルボルネンポリマー、ビニル脂環式炭化水素重合体等が用いられてきた。例えば、特許文献1には、特定の繰り返し単位を有する多環ノルボルネンポリマーを含有する成形材料を用いて得られた光学用成形体が記載されている。

[0003] また、近年、携帯電話用カメラ等のレンズにおいては、さらなる薄肉化や高解像度化が求められている。このため、透明性に優れることのみならず、機械的強度に富み、屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性の樹脂が求められてきている。

[0004] 本発明に関連して、特許文献1には、下記式(A)で表される開環重合体水素化物が記載されている。

[0005] [化1]



[0006] しかしながら、この文献には、芳香環を水素化して得られる開環重合体水素化物は記載されていない。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2015/176588号

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、光学素子などの樹脂成形体の樹脂成分として有用な水素化重合体、この水素化重合体を含有する成形材料、及び、この成形材料を成形して得られる樹脂成形体を提供することを目的とする。

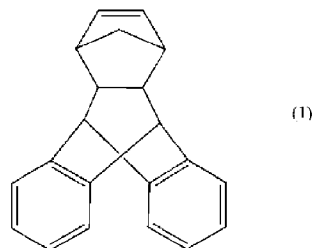
### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく、環状オレフィン単量体の開環重合体について鋭意検討した。その結果、環状オレフィン単量体として、後述する式(1)で示される単量体を用いて得られる重合体の水素化物によれば、機械的強度、及び屈折率とアッベ数とのバランスに優れ、且つ低複屈折性の樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして本発明によれば、下記〔1〕～〔3〕の水素化重合体、〔4〕の成形材料、及び〔5〕、〔6〕の樹脂成形体が提供される。

〔1〕 下記式(1)

[化2]



で示される単量体に由来する単位を含み、且つ、前記式(1)で示される単量体と共重合可能な単量体に由来する単位を含みうる重合体の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の

90%以上が水素化されてなる、水素化重合体。

〔2〕前記式（1）で示される単量体の開環単位を含むことを特徴とする〔1〕に記載の水素化重合体。

〔3〕前記式（1）で示される単量体と共重合可能な単量体が、ノルボルネン系単量体、環状モノオレフィン、環状ポリエン、及び、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、〔1〕または〔2〕に記載の水素化重合体。

〔4〕前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の水素化重合体を含有する成形材料。

〔5〕前記〔4〕に記載の成形材料を成形して得られる樹脂成形体。

〔6〕光学素子である、〔5〕に記載の樹脂成形体。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、光学素子などの樹脂成形体の樹脂成分として有用な水素化重合体、この水素化重合体を含有する成形材料、この成形材料を成形して得られる樹脂成形体が提供される。

本発明の水素化重合体は、機械的強度、及び屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性の樹脂を提供可能な重合体である。

本発明の水素化重合体は、光学素子などの樹脂成形体の樹脂成分として有用である。

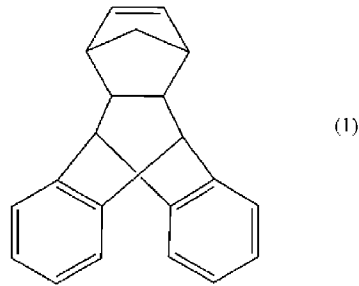
### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を、1) 水素化重合体、2) 成形材料、及び、3) 樹脂成形体に項分けして詳細に説明する。

[0013] 1) 水素化重合体

本発明の水素化重合体は、下記式（1）

[化3]



で示される単量体（以下、「単量体（１）」ということがある。）に由来する単位を含み、且つ、単量体（１）と共重合可能な単量体に由来する単位を含みうる重合体の、主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素－炭素不飽和結合全体の９０％以上を水素化してなる重合体である。そのような重合体は、単量体（１）を重合すること、或いは、単量体（１）及び単量体（１）と共重合可能な単量体の単量体混合物を重合することにより重合体を得て、かかる重合体を水素化することにより得ることができる。

なお、本明細書において、重合体が「単量体（１）に由来する単位を含む、或いは、「単量体（１）に由来する単位及び単量体（１）と共重合可能な単量体に由来する単位を含む」とは、重合体を構成する全単量体単位の好ましくは９９．０質量％以上、より好ましくは１００質量％が、「単量体（１）に由来する単位」又は「単量体（１）に由来する単位及び単量体（１）と共重合可能な単量体に由来する単位」により占められることを意味する。

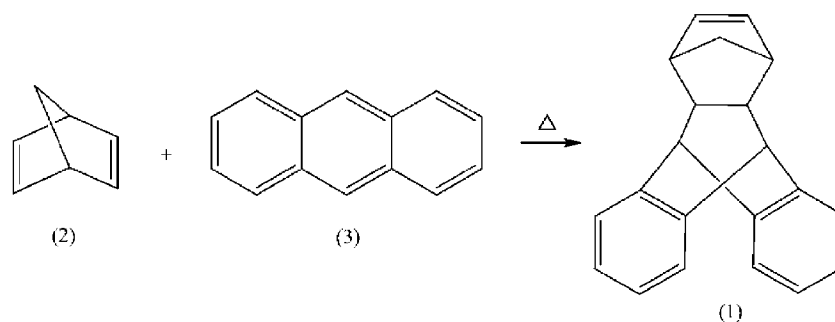
単量体として、前記式（１）で示される単量体を用いることにより、機械的強度、及び、屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性の水素化重合体を得られる。

[0014] [単量体（１）]

本発明の水素化重合体の調製にあたって使用する単量体（１）は、公知の化合物であり、公知の方法により製造し、入手することができる。例えば、単量体（１）は、下記反応式に示すように、ノルボルナジエン（２）とアン

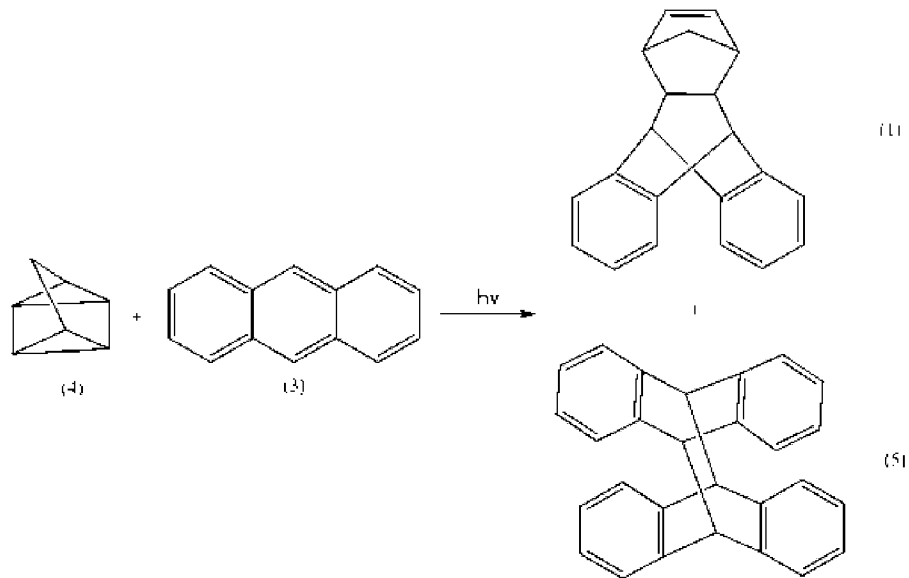
トラセン (3) とを、適当な溶媒中、加熱下ディールズアルダー付加反応させることにより、製造することができる (Journal of the American Chemical Society, 102 (2), 1980年, 671-8、特開平2-185520号公報、国際公開第2015/176588号参照)。

[化4]



[0015] また、単量体 (1) は、下記に示すように、クワドリサイ克蘭 (quadricyclane) (4) とアントラセン (3) とを適切な溶媒中にて分散して分散液を得て、かかる分散液に対して紫外線を照射することによっても、製造することができる (Journal of the American Chemical Society, 99 (3)、1977年, 871-7)。この場合、単量体 (1) のほかに式 (5) で示される化合物も副生するため、得られた反応物中にはこれらが混在するが、反応物をカラムクロマトグラフィー等の分離精製手段に供することにより、単量体 (1) を単離することができる。

[化5]



[0016] 本発明の水素化重合体は、分子内に、単量体（１）由来の繰り返し単位に加えて、前記式（１）で示される単量体と共重合可能な単量体（以下、「他の単量体」ということがある。）由来の繰り返し単位を有していてもよい。

他の単量体としては、単量体（１）と共重合可能なものであれば、特に制限されない。他の単量体としては、例えば、ノルボルネン系単量体、環状モノオレフィン、環状ポリエン、及び、炭素数２～２０の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。中でも、ノルボルネン系単量体が好ましい。これらは、一種単独で、或いは複数種を組み合わせることができる。

[0017] 〔ノルボルネン系単量体〕

本発明の水素化重合体の調製にあたって使用しうる「他の単量体」としてのノルボルネン系単量体は、ノルボルネン環及び重合性炭素－炭素不飽和結合を有する化合物である（但し、単量体（１）は除かれる。）。

具体例としては、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト－２－エン（慣用名：ノルボルネン）及びその誘導体等の２環式単量体；トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] デカー－３， ７－ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）及びその誘導

体等の3環式単量体；7，8-ベンゾトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]デカ-3-エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン、テトラシクロ[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>10,13</sup>]トリデカ-2，4，6，11-テトラエンともいう）、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）及びこれらの誘導体等の4環式単量体；1，2，3，3a，4，6a-ヘキサヒドロ-1，2，4-メテノペンタレン（慣用名：デルタサイクレン、以下、「DCL」ということがある。）及びその誘導体等の5以上の環を有する単量体；等が挙げられる。中でも、テトラシクロドデセンが好ましい。

[0018] これらの単量体が置換基を有するとき、置換基の位置は限定されない。置換基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロパン-2-イリデン基等のアルキリデン基；フェニル基等のアリール基；ヒドロキシ基；酸無水物基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；等が挙げられる。単量体が複数の置換基を有する場合に、かかる複数の置換基は同一であっても相異なっても良い。

そして、これらのノルボルネン系単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0019] [環状モノオレフィン]

本発明の水素化重合体の調製にあたって使用しうる「他の単量体」としての環状モノオレフィンとは、環状構造を有し、重合性炭素-炭素不飽和結合を一つ有する化合物である（但し、単量体（1）及びノルボルネン系単量体は除かれる。）。

具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の環状モノオレフィン及びその誘導体（環に置換基を有するものをいう。以下同じ）等が挙げられる。また、これらの環状モノオレフィンには置換基を有していても良く、置換基の位置は特に限定されない。また、かかる置換基としては、ノルボルネン系単量体について上記

したような置換基と同様の置換基が挙げられる。さらに、単量体が複数の置換基を有する場合に、かかる複数の置換基は同一であっても相異なっても良い。

そして、これらの環状モノオレフィン $\alpha$ は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] 〔環状ポリエン〕

本発明の水素化重合体の調製にあたって使用しうる「他の単量体」としての環状ポリエンは、環状構造を有し、重合性炭素-炭素不飽和結合を二つ以上有する化合物である（但し、ノルボルネン系単量体は除かれる。）。その具体例としては、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン等の環状ジオレフィン及びその誘導体；ジメチルシクロペンタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、5-エチル-1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン等が挙げられる。また、これらの環状ポリエンは置換基を有していても良く、置換基の位置は特に限定されない。また、かかる置換基としては、ノルボルネン系単量体について上記したような置換基と同様の置換基が挙げられる。さらに、単量体が複数の置換基を有する場合に、かかる複数の置換基は同一であっても相異なっても良い。

そして、これらの環状ポリエン $\alpha$ は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0021] 〔炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィン〕

本発明に用いる炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-イコセン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、

ビニルシクロヘキセン、トリメチルビニルシラン等が挙げられる。また、これらの $\alpha$ -オレフィンには置換基を有していても良く、置換基の位置は特に限定されない。また、かかる置換基としては、ノルボルネン系単量体について上記したような置換基と同様の置換基が挙げられる。さらに、単量体が複数の置換基を有する場合に、かかる複数の置換基は同一であっても相異なっても良い。

これらの $\alpha$ -オレフィンには1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0022] [水素化重合体]

本発明の水素化重合体としては、具体的には、下記のものである。

( $\alpha$ ) 単量体(1)の開環重合体〔以下、「開環重合体( $\alpha$ )」ということがある。〕の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化してなる重合体〔以下、「水素化重合体( $\alpha$ )」ということがある。〕

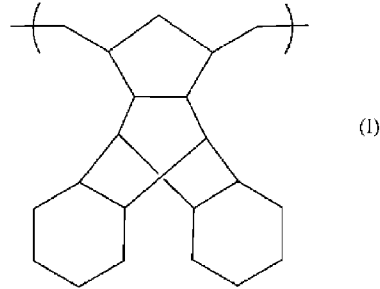
( $\beta$ ) 単量体(1)と、単量体(1)と開環共重合可能な単量体との単量体混合物を開環共重合してなる開環共重合体〔以下、「開環重合体( $\beta$ )」ということがある。〕の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化してなる重合体〔以下、「水素化重合体( $\beta$ )」ということがある。〕

( $\gamma$ ) 単量体(1)の付加重合体〔以下、「付加重合体( $\gamma$ )」ということがある。〕の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化してなる重合体〔以下、「水素化重合体( $\gamma$ )」ということがある。〕

( $\delta$ ) 単量体(1)と、単量体(1)と付加共重合可能な単量体との単量体混合物を付加共重合してなる共重合体〔以下、「付加重合体( $\delta$ )」ということがある。〕の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化してなる重合体〔以下、「水素化重合体( $\delta$ )」ということがある。〕

[0023] 水素化重合体 ( $\alpha$ ) 及び ( $\beta$ ) は、分子内に、下記 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子である。

[化6]



[0024] 水素化重合体 ( $\alpha$ ) は、前記式 (1) の繰り返し単位のみからなる開環重合体水素化物である。

水素化重合体 ( $\beta$ ) は、分子内に、前記式 (1) の繰り返し単位、及び、単量体 (1) と共重合可能な単量体由来の繰り返し単位を有する開環共重合体水素化物である。水素化重合体 ( $\beta$ ) は、単量体 (1) と開環共重合可能な単量体由来の繰り返し単位の 2 種以上を有していてもよい。また、水素化重合体 ( $\beta$ ) は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

水素化重合体 ( $\beta$ ) において、前記式 (1) で示される繰り返し単位の、水素化重合体 ( $\beta$ ) の全繰り返し単位に対する存在割合は、特に限定されないが、好ましくは 10～80 モル%、より好ましくは、20～60 モル%、特に好ましくは 30～55 モル%である。前記式 (1) で示される繰り返し単位の存在割合が 80 モル%以下とすることで、成形材料の成形性を高めることができる。

[0025] 開環重合体 ( $\alpha$ ) 及び ( $\beta$ ) は、メタセシス重合触媒を用いる公知の方法に従って、対応する単量体を開環重合することにより合成することができる。

メタセシス重合触媒としては、特に限定はなく、公知のものが用いられる。メタセシス重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩

又はアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系；チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物又はアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒系；シュロック型又はグラブス型のリビング開環メタセシス重合触媒（特開平7-179575号、J. Am. Chem. Soc., 1986年, 108, p. 733、J. Am. Chem. Soc., 1993年, 115, p. 9858、及びJ. Am. Chem. Soc., 1996年, 118, p. 100）；クロム、モリブデン、タングステン等の金属とイミド基含有配位子とを有する錯体を含む触媒系；等が挙げられる。

[0026] これらのメタセシス重合触媒は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。メタセシス重合触媒の使用量は、重合条件等により適宜選択すればよいが、全単量体1モルに対して、通常0.000001~0.1モル、好ましくは、0.00001~0.01モルである。

[0027] 開環重合を行う際は、分子量調節剤を添加することができる。分子量調節剤を添加することで、得られる開環重合体の分子量を調整することができる。用いる分子量調節剤としては特に限定されず、従来公知のものが使用できる。用いる分子量調節剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-オクタデセン等の $\alpha$ -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエン等のスチレン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエーテル類；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；グリシジルメタクリレート等酸素含有ビニル化合物；アクリルアミド等の窒素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン等の非共役ジエン、又は1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の共役ジエンなどが挙げられる。

分子量調節剤の添加量は、全単量体1モルに対して、通常0.001~0

、 0.30モル、好ましくは0.003~0.020モル、より好ましくは0.005~0.015モルである。

[0028] 開環重合は、有機溶媒中で行うことができる。有機溶媒としては、重合反応に不活性なものであれば格別な制限はない。有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビシクロノナン等の脂環族炭化水素系溶媒；ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

[0029] 重合反応は、単量体(1)、又は、単量体(1)及び単量体(1)と共重合可能な単量体との単量体混合物、及び重合触媒を混合することにより開始される。重合温度は、特に限定されないが、通常-20~+100℃、好ましくは、10~80℃、さらに好ましくは、30~60℃である。重合時間は、特に制限されないが、通常1分間~100時間である。圧力条件も特に限定されないが、通常、0~1MPaの加圧下で重合を行う。

[0030] 反応終了後においては、通常の後処理操作により目的とする開環重合体を単離することができる。

得られた開環重合体( $\alpha$ )又は( $\beta$ )を水素化反応に供することで、それぞれ対応する水素化重合体( $\alpha$ )、( $\beta$ )を得ることができる。

[0031] 開環重合体( $\alpha$ )及び( $\beta$ )を水素化する方法は、開環重合体( $\alpha$ )、( $\beta$ )が有する、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体の90%以上を水素化できる方法であれば、特に制限されない。

水素化反応は、通常、開環重合体( $\alpha$ )又は開環重合体( $\beta$ )の溶液にて、水素化触媒の存在下に水素を供給して、反応させればよい。

水素化触媒としては、均一系触媒と不均一系触媒がある。

均一系触媒としては、例えば、ウィルキンソン錯体、すなわち、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(1)や、酢酸コバルト/トリエ

チルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウムなどの遷移金属化合物／アルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒が挙げられる。

[0032] 不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウムなどの水素化触媒として公知の金属を担体に担持したものが挙げられる。本発明においては不均一系触媒が好ましく、金属としてニッケルとパラジウムとの併用、またはパラジウムを用いた不均一系触媒が最も好ましい。担体としては、例えば、アルミナ、シリカ、珪藻土などが挙げられる。

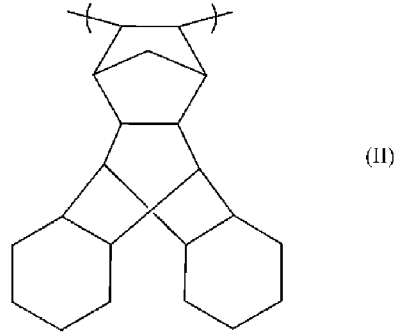
[0033] 水素化反応は通常溶媒中で行われる。溶媒としては、前記重合時に使用可能な溶媒と同じものが挙げられる。水素化反応は、通常100～200℃、好ましくは130～195℃の温度範囲で、通常0.1～100kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.5～60kgf/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1～50kgf/cm<sup>2</sup>の水素圧（ゲージ圧）で行われる。

[0034] この水素化反応によって、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体における水素化率を90%以上、好ましくは95%以上にする。主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環構造の炭素-炭素不飽和結合全体における水素化率は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによって、水素化前の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環構造の炭素-炭素不飽和結合の量（ $X_1$ ）と、水素化後の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環構造の炭素-炭素不飽和結合の量（ $X_2$ ）とを測定して、式： $100 - X_2 / X_1 \times 100$ に従って求めることができる。

[0035] 重合及び水素化反応後、触媒等が除去される。除去方法は特に制限されず、遠心分離、濾過などの方法が挙げられる。さらに、水やアルコールなどの触媒不活性化剤を添加したり、また活性白土、アルミナ、珪素土などの吸着剤を添加したりして、触媒の除去を促進させることができる。

[0036] 水素化重合体 ( $\gamma$ )、( $\delta$ ) は、分子内に、下記式 (II) に示す繰り返し単位を有する高分子である。

[化7]



[0037] 水素化重合体( $\gamma$ )は、前記式 (II) で示される繰り返し単位のみからなる付加重合体水素化物である。

水素化重合体 ( $\delta$ ) は、分子内に、前記式 (II) の繰り返し単位、及び、単量体 (1) と付加共重合可能な単量体由来の繰り返し単位を有する付加共重合体水素化物である。水素化重合体( $\delta$ )は、2種以上の、単量体 (1) と、単量体 (1) と共重合可能な単量体由来の繰り返し単位を有していてもよい。また、水素化重合体 ( $\delta$ ) は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

水素化重合体 ( $\delta$ ) において、前記式 (II) で示される繰り返し単位の、全繰り返し単位に対する存在割合は、特に限定されないが、好ましくは10～80モル%、より好ましくは、20～60モル%、特に好ましくは30～50モル%である。前記式 (II) で示される繰り返し単位の存在割合を80モル%以下とすることで、成形材料の成形性を高めることができる。

[0038] 付加重合体 ( $\gamma$ ) 及び ( $\delta$ ) は、例えば、メタロセン触媒の存在下に、単量体 (1) 及び必要に応じて、単量体 (1) と付加共重合可能な単量体 (他の単量体) を付加共重合することにより得ることができる。

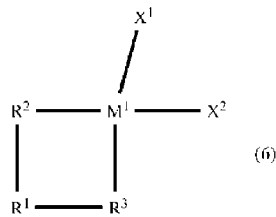
[0039] 用いるメタロセン触媒としては、特に限定されず、従来から付加重合反応に用いられている公知の触媒を使用できる。例えば、遷移金属のメタロセン化合物 (a) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (b) 又はボレート若しく

はボラン化合物（c）とからなる触媒が挙げられる。

[0040] メタロセン化合物（a）として、例えば、架橋型メタロセン化合物及びハーフメタロセン化合物が挙げられる。単量体（1）を効率的に重合させるために、架橋型メタロセン化合物が好ましい。

架橋型メタロセン化合物としては、例えば、一般式（6）で表されるものが挙げられる。

[化8]



[0041] 式（6）中、M<sup>1</sup>はチタン、ジルコニウム、及びハフニウムからなる群より選ばれる金属原子であり、触媒活性に優れることからジルコニウムが好ましい。

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子である。

R<sup>1</sup>は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などの低級アルキレン基；イソプロピリデン基などのアルキリデン基；ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基；ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基などの置換シリレン基、又はシリレン基である。

R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、シクロペンタジエニル基、インデニル基、又はフルオレニル基であり、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基若しくは、ベンジル基で置換されていてもよい。

[0042] 式（6）で表される架橋型メタロセン化合物としては、イソプロピリデン-（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン-（9-フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン-（9-フルオレニル） [1

－（３－メチル）シクロペンタジエニル] ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン－（９－フルオレニル） [1－（３－*t*－ブチル）シクロペンタジエニル] ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン－（１－インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンービス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンービス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレンービス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデンービス（１－インデニル）ジルコニウムジクロライドなどを挙げることができる。

[0043] なお、ハーフメタロセン化合物としては、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－１－インデニルシランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－１－インデニルシランチタンジクロライド、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－フルオレニルシランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－フルオレニルシランチタンジクロライド、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－（３，６－ジメチルフルオレニル）シランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－ [3，６－ジ（*i*－プロピル）フルオレニル] シランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－ [3，６－ジ（*t*－ブチル）フルオレニル] シランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－ [2，７－ジ（*t*－ブチル）フルオレニル] シランチタンジメチル、（*t*－ブチルアミド）ジメチル－９－（２，３，６，７－テトラメチルフルオレニル）シランチタンジメチルなどが好ましいものとして挙げられる。

[0044] メタロセン触媒を構成する、有機アルミニウムオキシ化合物（*b*）、又はボレート若しくはボラン化合物（*c*）は、メタロセン化合物を活性化するための活性化剤である。

[0045] 有機アルミニウムオキシ化合物（*b*）は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また、特開平２－７８６８７号公報に開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

[0046] ボレート若しくはボラン化合物（*c*）は、メタロセン化合物と反応してメ

タロセン化合物をカチオン種に変換可能な活性化剤である。

ボレート若しくはボラン化合物 (c) としては、例えば、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどのボレート化合物；トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンなどのボラン化合物が挙げられる。

[0047] メタロセン触媒には、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (d) を含有させることができる。有機アルミニウム化合物 (d) としては、上記有機アルミニウムオキシ化合物以外の有機アルミニウム化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物 (d) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。

[0048] 重合反応時のメタロセン化合物 (a) の濃度は、好ましくは0.00005~1ミリモル/リットル、より好ましくは0.0001~0.3ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物 (b) 又はボレート若しくはボラン化合物 (c) は、メタロセン化合物 (a) に対して、1~10,000当量であることが好ましい。

有機アルミニウム化合物 (d) は、メタロセン化合物 (a) に対して0.

1 ~ 1, 000 当量であることが好ましい。

[0049] 付加重合反応は、その重合反応形態で制限されず、溶液重合、塊状重合、スラリー重合などの重合法から採用することができ、また、反応器は連続式反応器及びバッチ式反応器のいずれでもよい。

[0050] 付加重合反応に用いられる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの鎖状脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの環状脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；などを挙げることができる。これら溶媒は1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0051] 付加重合反応は、通常、 $-50 \sim +230$  °C、好ましくは $-30 \sim +200$  °C、さらに好ましくは $-20 \sim +150$  °Cの温度範囲で、通常2分間~5時間、好ましくは5分間~3時間行われる。反応時の圧力（ゲージ圧）は、通常10 MPa以下、好ましくは5 MPa以下である。

[0052] メタロセン触媒は、それを構成する、メタロセン化合物（a）と、有機アルミニウムオキシ化合物（b）又はボレート若しくはボラン化合物（c）、さらに有機アルミニウム化合物（d）とを、重合反応器に別々に添加してもよいし、反応器外でこれらを混合してから重合反応器に添加してもよい。

[0053] 前記付加重合体（ $\gamma$ ）及び（ $\delta$ ）を水素化するには、付加重合体（ $\gamma$ ）、（ $\delta$ ）が有する主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体における90%以上を水素化できる方法であれば、特に制限されない。水素化反応は、通常、付加重合体（ $\gamma$ ）又は（ $\delta$ ）の溶液に、水素化触媒の存在下に水素を供給して、反応させればよい。

用いる水素化触媒としては、前記開環重合体（ $\alpha$ ）及び（ $\beta$ ）の水素化反応に用いる水素化触媒として列記したものと同一ものが挙げられる。

[0054] 水素化反応は通常溶媒中で行われる。溶媒としては、前記付加重合時に使用可能な溶媒と同じものが挙げられる。水素化反応及び水素化反応後の後処理は、前記開環重合体（ $\alpha$ ）及び（ $\beta$ ）の場合と同様の条件で行うことができる。

[0055] この水素化反応によって、前記開環重合体 ( $\alpha$ ) 及び ( $\beta$ ) の場合と同様の水素化率を達成することができる。

[0056] 本発明の水素化重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、好ましくは 10,000~300,000、より好ましくは 15,000~200,000、特に好ましくは 17,000~150,000 である。水素化重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が小さ過ぎると、樹脂成形体の機械的強度が低下するおそれがある。一方、水素化重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が大き過ぎると、成形材料の成形性が低下するおそれがある。

なお、本発明の水素化重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、重合体の重合時に添加する分子量調節剤の添加量を変更することによって、制御することができる。

[0057] 本発明の水素化重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、特に限定されないが、好ましくは 1~8、より好ましくは 1~6 である。

水素化重合体の分子量分布が上記範囲内にあることで、十分な機械的強度を有する樹脂成形体を得ることができる。

本発明の水素化重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、シクロヘキサンを溶離液とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリイソプレン換算値である。

[0058] 本発明の水素化重合体は、単量体 (1) 由来の繰り返し単位を有するため、機械的強度、及び且つ屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性の重合体になる。

本発明の水素化重合体の 25℃における屈折率 ( $n_d$ ) は、好ましくは 1.540 以上、より好ましくは 1.545~1.560 である。

本発明の水素化重合体の 25℃におけるアッペ数は、好ましくは 40 以上、より好ましくは 45 以上であり、通常 70 以下である。

ここで、屈折率及びアッペ数の値は、実施例に記載の方法により測定及び算出することができる。

なお、本発明の水素化重合体の単位厚さあたりの複屈折量 ( $\delta n$ ) は、好

ましくは $-200\sim+200$ 、より好ましくは $-150\sim+150$ 、特に好ましくは $-120\sim+120$ である。

[0059] 本発明の水素化重合体のガラス転移温度は、好ましくは $120\sim180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $130\sim165^{\circ}\text{C}$ である。

水素化重合体のガラス転移温度が上記の範囲内であることで、成形材料の成形性と樹脂成形体の耐熱性とのバランスが良好なものになる。

[0060] 上記のように、本発明の水素化重合体は、単量体(1)由来の繰り返し単位を有するため、機械的強度、及び屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ、低複屈折性である。これらの特性により、本発明の水素化重合体としては、水素化重合体( $\alpha$ )及び( $\beta$ )が好ましい。

本発明の水素化重合体は、光学素子などの樹脂成形体の樹脂成分として有用である。

[0061] 2) 成形材料

本発明の成形材料は、本発明の水素化重合体を含有する。本発明の成形材料は、本発明の効果を阻害しない範囲で、本発明の水素化重合体以外の樹脂成分や、添加剤等のその他の成分を含有してもよい。

[0062] 本発明の水素化重合体以外の樹脂成分(以下、「その他の樹脂成分」ということがある。)としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、及びこれらの水素化物、スチレン・ブタジエン・ランダム共重合体等のスチレン系重合体が挙げられる。

本発明に用いる成形材料が、その他の樹脂成分を含有する場合、その含有量は、本発明の水素化重合体100質量部に対して、通常、0.1~100質量部、好ましくは1~50質量部である。

[0063] 添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、酸捕捉剤等が挙げられる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオ

ウ系酸化防止剤等が挙げられる。

[0064] フェノール系酸化防止剤としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、ジブチルヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、 $\alpha$ -トコフェノール、2, 2, 4-トリメチル-6-ヒドロキシ-7-tert-ブチルクロマン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、[ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]]等が挙げられる。

[0065] リン系酸化防止剤としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジターシャリーブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジターシャリーブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジターシャリーブチルフェニル)4, 4'-ビフェニルジホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト等が挙げられる。

[0066] イオウ系酸化防止剤としては、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等が挙げられる。

[0067] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベゾエート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、アクリレート系紫外線吸収剤、金属錯体系紫外線吸収剤等が挙げられる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

[0068] 近赤外線吸収剤は、シアニン系近赤外線吸収剤；ピリリウム系赤外線吸収剤；スクワリリウム系近赤外線吸収剤；クロコニウム系赤外線吸収剤；アズレニウム系近赤外線吸収剤；フタロシアニン系近赤外線吸収剤；ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤；ナフトキノ系近赤外線吸収剤；アントラキノ系近赤外線吸収剤；インドフェノール系近赤外線吸収剤；アジ系近赤外線吸収剤；等が挙げられる。

可塑剤としては、燐酸トリエステル系可塑剤、脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤、二価アルコールエステル系可塑剤、オキシ酸エステル系可塑剤等が挙げられる。

帯電防止剤としては、多価アルコールの脂肪酸エステル等が挙げられる。

酸捕捉剤としては、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

。

[0069] これらの添加剤の含有量は、目的に合わせて適宜決定することができる。その含有量は、本発明の重合体100質量部に対して、通常0.001～5質量部、好ましくは0.01～1質量部の範囲である。

[0070] 成形材料は、常法に従って、各成分を混合することにより得ることができる。混合方法としては、各成分を適当な溶媒中で混合する方法や、熔融状態で混練する方法が挙げられる。

混練は、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、フィーダルーダー等の熔融混練機を用いて行うことができる。混練温度は、好ましくは200～400℃、より好ましくは240～350℃の範囲である。混練に際し、各成分を一括添加して混練してもよいし、数回に分けて添加しながら混練してもよい。

混練後は、常法に従って、棒状に押出し、ストランドカッターで適当な長さに切ることで、ペレット化することができる。

[0071] 熔融状態で混練する方法により得られた成形材料は、通常、DSC測定を行ったときに融点が観測されないものであり、透明性により優れる。

[0072] 本発明の成形材料は、本発明の水素化重合体を含有するため、本発明の成形材料を用いることで、機械的強度、及び屈折率とアッペ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性である樹脂成形体を効率よく得ることができる。このため、本発明の成形材料は、レンズ等の光学用成形体の成形材料として好適に用いられる。また、本発明の成形材料は、高密度かつ高燃焼熱のため、燃料用途としても好適に用いられる。

また、本発明の成形材料は、少なくとも、重量平均分子量(Mw)、分子

量分布 ( $M_w/M_n$ )、屈折率 ( $n_d$ )、アッベ数、及び複屈折量の値が、「水素化重合体」について上記した好適範囲を満たすことが好ましい。

[0073] 3) 樹脂成形体

本発明の樹脂成形体は、本発明の成形材料を成形して得られるものである。

成形方法は特に限定されず、射出成形、プレス成形、押出成形等が挙げられる。これらの中でも、成形体が光学部材等である場合には、精度よく目的の成形体を得ることができることから、射出成形が好ましい。

[0074] 成形時の熔融温度は、用いる成形材料によっても異なるが、通常200～400℃、好ましくは210～350℃である。金型を使用する場合の金型温度は、成形材料のガラス転移温度を $T_g$ とすると、通常、20℃から( $T_g + 15$ )℃、好ましくは( $T_g - 30$ )℃から( $T_g + 10$ )℃、より好ましくは( $T_g - 20$ )℃から( $T_g + 5$ )℃の温度である。

[0075] 本発明の樹脂成形体は、本発明の成形材料を成形して得られるものであるため、機械的強度、及び屈折率とアッベ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性である。

本発明の樹脂成形体は、光学レンズ、光ディスク、導光板、光学フィルム、光反射板などの光学素子として用いることができる。

## 実施例

[0076] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」、及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される単量体単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。

実施例において、各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

[0077] (1) 単量体(1)の分析

(NMR)

実施例で得られた単量体(1)を重クロロホルム(TMS入り)に溶解させて、濃度が5%の測定用溶液を調製した。この溶液を用いて、40°Cで<sup>1</sup>H-NMRを測定した。

[0078] (ガスクロマトグラフィー)

以下の条件でガスクロマトグラフィー(GC)を行い、単量体を分析した。

試料溶液：濃度が5%のシクロヘキサン溶液

ガスクロマトグラフィー分析計：アジレント・テクノロジー社製、製品名：6850シリーズ

カラム：アジレント・テクノロジー社製、製品名：HP-1、30m、内径0.32mm、膜厚25μm

スプリット比：70：1

スプリット流量：140mL/分

インジェクション温度：160°C

注入量：1.0μL

検出温度：250°C

N<sub>2</sub>流量：2.0mL/分

温度条件：40°Cで6分間保持した後、10°C/分で240°Cまで昇温

[0079] (2) 水素化重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)及び数平均分子量(M<sub>n</sub>)

水素化重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、シクロヘキサンを溶離液とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリイソプレン換算値として求めた。

標準ポリイソプレンとしては、標準ポリイソプレン(東ソー社製、M<sub>w</sub>=602、1390、3920、8050、13800、22700、58800、71300、109000、280000)を用いた。

測定は、カラム(東ソー社製、TSKgelG5000HXL、TSKgelG4000HXL及びTSKgelG2000HXL)を3本直列に

繋いで用い、流速 1.0 mL/分、サンプル注入量 100  $\mu$ L、カラム温度 40  $^{\circ}$ C の条件で行った。

[0080] (3) 屈折率

実施例で得られた水素化重合体のペレットを、厚さ 5 mm のシート状に成形し、〔重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) - 15〕  $^{\circ}$ C の雰囲気下に 20 時間放置したものを測定試料とした。

得られた測定試料について、精密屈折計（島津製作所社製、製品名：KPR-200、光源=He ランプ（587.6 nm）を用いて、25  $^{\circ}$ C における屈折率 ( $n_d$ ) を測定した。

[0081] (4) アッベ数 ( $\nu_d$ )

上記 (3) で得られた測定試料と同じ測定試料についての屈折率測定により得られた、25  $^{\circ}$ C における屈折率 ( $n_d$ 、 $n_c$ 、 $n_f$ ) を用いて、下記式 (1) に従ってアッベ数 ( $\nu_d$ ) を算出した。

$$\nu_d = (n_d - 1) / (n_f - n_c)$$

[0082] 式 (1) 中、 $n_d$ 、 $n_c$ 、 $n_f$  はそれぞれ、波長 587.6 nm、656.3 nm、486.1 nm における屈折率を表す。

[0083] (5) 単位厚さあたりの複屈折量 ( $\delta n$ )

実施例で得られた水素化重合体のペレットを、35 mm  $\times$  10 mm  $\times$  1 mm の形状に成形した。このシートの両端をクリップで固定した後に、片方のクリップに 160 g の重りを固定した。次いで、〔重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) - 15〕  $^{\circ}$ C のオープン内に、重りを固定していない方のクリップを起点にして、10 分間シートを吊るして延伸処理を行い、これを測定試料とした。

得られた測定試料について、複屈折計（王子計測器製、製品名：KOBRA-CCD/X）を用いて波長が 650 nm の光における、測定試料中心部のレタレーション値を測定した（この測定値を  $a$  とする。）。

また、測定試料中心部の厚みを測定し（この測定値を  $b$  (mm) とする。）、式： $\delta n = a \times (1/b)$ 、により  $\delta n$  値を求めた。

$\delta n$  値が0に近いものほど複屈折が小さい。また、延伸方向に複屈折が発生したものは正の値を示し、延伸方向と直交する方向に複屈折が発生したものは負の値を示す。

[0084] (6) ガラス転移温度

成形材料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、実施例で得られた水素化重合体のペレットを測定試料として、示差走査熱量分析計 (ナノテクノロジー社製、製品名: DSC 6220S11) を用いて、JIS K 6911に基づき、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の条件で測定した。

[0085] [製造例1]

[単量体(1)] の合成

内部を窒素置換した反応容器に、トルエン30部、ノルボルナジエン30部、アントラセン10部を加えて、全容を攪拌しながら  $200^\circ\text{C}$  に加熱し、そのまま12時間反応を行った。

反応溶液を冷却後、トルエン50部を添加し、全容を攪拌したのち、固形分を濾別し、トルエンを減圧留去することにより粗生成物21部を得た。得られた粗生成物をトルエン/ヘキサン=1/2の混合溶剤で再結晶することにより、純生成物17部を得た。上記条件に従って、得られた純生成物をNMR分析して、純生成物が単量体(1)を同定した。また、上記条件に従ってガスクロマトグラフィーを行ったところ、純度は98%であった。

[0086] [実施例1]

予め単量体(1)15部、単量体(1)と共重合可能な他の単量体としてのテトラシクロドデセン15部、及び分子量調節剤(1-ヘキセン)0.09部を内部混合した単量体混合液を用意した。次に内部を窒素置換したガラス製反応容器に、重合触媒〔(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド〕0.02部、有機溶媒としてのトルエン100部を加えた後に  $60^\circ\text{C}$  で攪拌させながら、単量体混合液を1時間かけて滴下し、開環重合反応を行った。単量体の重合体への転化率は100%であり、上記に従って測定した

重合体の重量平均分子量 (Mw) は 18,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.5 であった。

[0087] 次いで、得られた重合反応溶液 130部を攪拌器付きオートクレーブに移し、シクロヘキサン 100部および珪藻土担持ニッケル触媒 (日揮化学社製、製品名「T8400RL」、ニッケル担持率 58%) 6.0部を加えた。オートクレーブ内を水素で置換した後、200℃、4.5 MPa の水素圧力下で 12時間水素化反応を行った。

水素化反応終了後、珪藻土 (昭和化学工業社製、製品名「ラヂオライト (登録商標) #500」) を濾過床として、加圧濾過器 (石川島播磨重工社製、製品名「フンダフィルター」) を使用し、圧力 0.25 MPa で加圧濾過して、無色透明な溶液を得た。水素化反応により得られた水素化重合体の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合全体における水添率を、<sup>1</sup>H-NMR分析した。<sup>1</sup>H-NMR分析では、水素化前後の重合体に含まれる炭素-炭素不飽和結合の量を測定した。測定結果に基づいて水添率を算出したところ、95%であった。なお、<sup>1</sup>H-NMR分析の条件は単量体 (1) について分析する際と同じとした。

次いで、得られた溶液に、酸化防止剤 [ペンタエリスリチルーテトラキス [3-(3,5-ジ tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (BASF社製、製品名「イルガノックス (登録商標) 1010」)] を重合体水素化物 100部当り、0.5部加えた。

[0088] この溶液をフィルター (キューノーフィルター社製、製品名「ゼータプラス (登録商標) 30H」、孔径 0.5~1 μm) で濾過した後、濾液を金属ファイバー製フィルター (ニチダイ社製、孔径 0.4 μm) にて濾過して異物を除去した。

[0089] 次いで、上記で得られた濾液を、円筒型濃縮乾燥機 (日立製作所製) を用いて、温度 260℃、圧力 1 kPa 以下で、溶液からシクロヘキサン及びその他の揮発成分を除去した後、重合体水素化物を濃縮機に直結したダイから熔融状態でストランド状に押し出し、水冷後、ペレタイザー (長田製作所製、

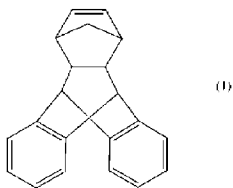
製品名「OSP-2」) でカッティングして、成形材料である水素化重合体を含有するペレットを得た。得られた成形材料の重量平均分子量 (Mw) は 17,300、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.5、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は 162℃、屈折率は 1.548、アッベ数は 48 であった。また、単位厚みあたりの複屈折量は 110 であった。

このように、実施例に従って作製した本発明の水素化重合体を含む成形材料は、機械的強度、及び屈折率とアッベ数のバランスに優れ、且つ低複屈折性であったことが分かる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）

[化1]



で示される単量体に由来する単位を含み、且つ、前記式（1）で示される単量体と共重合可能な単量体に由来する単位を含みうる重合体の、主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素－炭素不飽和結合全体の90%以上が水素化されてなる、水素化重合体。

[請求項2] 前記式（1）で示される単量体の開環単位を含む、請求項1に記載の水素化重合体。

[請求項3] 前記式（1）で示される単量体と共重合可能な単量体が、ノルボルネン系単量体、環状モノオレフィン、環状ポリエチン、及び、炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項1または2に記載の水素化重合体。

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の水素化重合体を含有する成形材料。

[請求項5] 請求項4に記載の成形材料を成形して得られる樹脂成形体。

[請求項6] 光学素子である請求項5に記載の樹脂成形体。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/018427

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08G61/08(2006.01)i, C08F32/08(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)  
C08G61/08, C08F32/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/176588 A1 (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 November 2015 (26.11.2015), claims 1 to 10; page 1, lines 12 to 15; examples 1 to 31 & CN 103951787 A                      & CN 103951775 A & CN 103951786 A                      & CN 103965402 A	1-6
Y	CN 104910329 A (TIANJIN UNIVERSITY), 16 September 2015 (16.09.2015), claims 1 to 10; paragraphs [0002], [0257]; examples 1 to 15 (Family: none)	1-6

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 July 2017 (03.07.17)	Date of mailing of the international search report 11 July 2017 (11.07.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105254807 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 20 January 2016 (20.01.2016), claims 1 to 10; paragraph [0002]; examples 1 to 21 (Family: none)	1-6
Y	CN 105367713 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 02 March 2016 (02.03.2016), claims 1 to 10; paragraph [0002]; examples 1 to 8 (Family: none)	1-6
Y	JP 2012-57122 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0002], [0010], [0021], [0026] (Family: none)	1-6
Y	WO 2012/043721 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0002], [0023], [0029] (Family: none)	1-6
Y	JP 2012-92284 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0002], [0013], [0017], [0027], [0034] (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-174679 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), paragraphs [0002], [0010] to [0011], [0016] (Family: none)	1-6
A	MYLROIE, V.L. et al., Complete nuclear hydrogenation of 9,10-disubstituted, 9,10-bridged anthracenes and their use in the preparation of monomers, Annals of the New York Academy of Sciences, 1973, Vol.214, p.255-275, ISSN:0077-8923	1-6
A	CN 102731721 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 17 October 2012 (17.10.2012), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G61/08(2006.01)i, C08F32/08(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. C08G61/08, C08F32/08		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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)		
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
Y	WO 2015/176588 A1 (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2015.11.26, 請求項 1-10, 第 1 頁第 12-15 行, 実施例 1-31 & CN 103951787 A & CN 103951775 A & CN 103951786 A & CN 103965402 A	1-6
Y	CN 104910329 A (TIANJIN UNIVERSITY) 2015.09.16, 請求項 1-10, [0002], [0257], 実施例 1-15 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03.07.2017	国際調査報告の発送日 11.07.2017	
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） 中西 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3638

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
Y	CN 105254807 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2016. 01. 20, 請求項 1-10, [0002], 実施例 1-21 (ファミリーなし)	1-6
Y	CN 105367713 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2016. 03. 02, 請求項 1-10, [0002], 実施例 1-8 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2012-57122 A (日本ゼオン株式会社) 2012. 03. 22, [0002], [0010], [0021], [0026] (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2012/043721 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012. 04. 05, [0002], [0023], [0029] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2012-92284 A (日本ゼオン株式会社) 2012. 05. 17, [0002], [0013], [0017], [0027], [0034], (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2008-174679 A (日本ゼオン株式会社) 2008. 07. 31, [0002], [0010]-[0011], [0016] (ファミリーなし)	1-6
A	MYLROIE, V. L. et al., Complete nuclear hydrogenation of 9,10-disubstituted, 9,10-bridged anthracenes and their use in the preparation of monomers, Annals of the New York Academy of Sciences, 1973, Vol. 214, p. 255-275, ISSN:0077-8923	1-6
A	CN 102731721 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2012. 10. 17, (ファミリーなし)	1-6