

(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
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/199874 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08F 212/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014473
- (22) 国際出願日: 2023年4月10日(10.04.2023)
- (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 2022-065176 2022年4月11日(11.04.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 英之(SATO Hideyuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 荒井 啓克(ARAI Hirokatsu); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 中村 裕介(NAKAMURA Yusuke); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 松下 海瑠(MATSUSHITA Miru); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 加藤 宣之(KATO Noriyuki); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGENATED POLYMER

(54) 発明の名称: 水素化重合体の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for hydrogenating (nucleus-hydrogenating) an aromatic ring of an aromatic vinyl compound-based polymer in order to obtain, at a high nucleus-hydrogen addition rate, a hydrogenated polymer having sufficient heat resistance. In more detail, provided is a method for manufacturing a hydrogenated polymer by hydrogenating (nucleus-hydrogenating) an aromatic ring of an aromatic vinyl compound-based polymer, the method being characterized by comprising reducing a hydrogenation catalyst before use.

(57) 要約: 十分な耐熱性を有する水素化重合体を高核水素添加率で得るための、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化(核水素化)する方法が提供される。より詳細には、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化(核水素化)することによる水素化重合体の製造方法であって、水素化触媒を使用前に還元することを特徴とする方法が提供される。



WO 2023/199874 A1

明 細 書

発明の名称 : 水素化重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素化重合体の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）することによる水素化重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂をはじめとする重合体は様々な用途で用いられており、特にその光学的特徴により、光学レンズ、光ディスク基板等の光学材料としての需要が多い。この種の光学材料においては高い透明性のみならず、高耐熱性、低吸水性、機械物性等のバランスに優れた高度な性能が要求されている。そのような要求に応えるため、重合体の様々な改良が行われてきており、そのような改良の一例として芳香族重合体の水素化（核水素化）が挙げられる。

[0003] 例えば、特許5540703号（特許文献1）は芳香族ビニル化合物／（メタ）アクリレート系共重合体の水素化に関するものであり、特開2014-77044（特許文献2）は硫黄不含原料を用いた核水素化ポリマーの製造方法に関するものである。また、特許2890748（特許文献3）は水素化スチレン系樹脂の製造方法に関するものであり、特表2001-527095（特許文献4）、特表2002-511501（特許文献5）および特表2002-511508（特許文献6）は芳香族ポリマーの水素化方法に関するものである。特許4224655号（特許文献7）および特許5007688号（特許文献8）は、脂環式炭化水素系共重合体または脂環構造含有重合体に関するものであり、これらの重合体が芳香族重合体の水素化によって得ることができることを記載している。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特許5540703号公報
特許文献2：特開2014-77044号公報
特許文献3：特許2890748号公報
特許文献4：特表2001-527095号公報
特許文献5：特表2002-511501号公報
特許文献6：特表2002-511508
特許文献7：特許4224655号公報
特許文献8：特許5007688号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来用いられているスチレンの核水素添加物やスチレン／イソプレン等共重合体の核水素添加物は、その耐熱性が充分であるとはいえなかった。また、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）する方法において、高核水素添加率を得るためには長時間反応を行う必要があった。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）することによる水素化重合体の製造方法において、反応に使用する触媒を前還元することで、反応速度が向上することを見出し、本発明に至った。

- [0007] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

< 1 >

芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化することによる水素化重合体の製造方法であって、

前記芳香族ビニル化合物系重合体が、第1のモノマー単位と第2のモノマー単位とを含み、

前記方法が、

水素化触媒を使用前に還元することと、

前記芳香族ビニル化合物系重合体、溶媒、および還元処理後の水素化触媒を用いて水素化反応を行うことにより水素化重合体を得ることとを含み、

前記溶媒が、少なくとも1種の第1の溶媒と、少なくとも1種の第2の溶媒とを含む混合溶媒であり、

前記第1の溶媒は、水素化前の芳香族ビニル化合物系重合体が溶解する溶媒であり、

前記第2の溶媒は、前記水素化重合体が溶解する溶媒である、水素化重合体の製造方法。

<2>

前記少なくとも1種の第1の溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびイソ酪酸メチルからなる群から選択される1種以上を含む、<1>に記載の水素化重合体の製造方法。

<3>

前記少なくとも1種の第2の溶媒が、シクロヘキサン、C9~C10アルキルシクロヘキサン、C7~C15モノアルキルシクロヘキサン、C8~C15ジアルキルシクロヘキサン、C9~C15トリアルキルシクロヘキサン、C10~C15テトラアルキルシクロヘキサン、シクロオクタン、C9~C15モノアルキルシクロオクタン、C10~C15ジアルキルシクロオクタン、C11~C15トリアルキルシクロオクタン、C12~C15テトラアルキルシクロオクタン、n-オクタン、およびn-デカンからなる群から選択される1種以上を含む、<1>または<2>に記載の水素化重合体の製造方法。

<4>

前記第1の溶媒の沸点が50℃以上、かつ、発火点が400℃以上である、<1>~<3>のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

<5>

前記第2の溶媒の沸点が80℃以上、かつ、発火点が230℃以上である

、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜6＞

前記第1のモノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、および4-メトキシスチレンからなる群から選択される、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜7＞

前記第2のモノマーが、無水マレイン酸、ブタジエン、シクロペンタジエン、およびイソプレンからなる群から選択される、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜8＞

前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンとブタジエンの共重合体、およびスチレンとイソプレンの共重合体からなる群から選択される、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜9＞

前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体である、＜8＞に記載の水素化重合体の製造方法。

＜10＞

前記芳香族ビニル化合物系重合体において、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比 (mol %) が、70 : 30以上100 : 0未満である、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜11＞

水素化反応後に脱揮押出によって重合体の樹脂を形成することを含む、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

＜12＞

水素化反応と脱揮押出の間に濃縮工程をさらに含む、＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

<13>

前記少なくとも1種の第1の溶媒の前記少なくとも1種の第2の溶媒に対する質量比（第1の溶媒：第2の溶媒）が1：9～9：1である、<1>～<12>のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

<14>

前記水素化触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムまたはニッケルを担持した固体触媒である、<1>～<13>のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法。

<15>

<1>～<14>のいずれかに記載の水素化重合体の製造方法を含む、光学材料の製造方法。

<16>

前記光学材料が、光学レンズである、<15>に記載の光学材料の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の方法によれば、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）することによる水素化重合体の製造方法において、水素添加反応の速度が向上することで、効率的に製造することができる。さらに、反応時間を短くすることにより、分子量の低下といったポリマーへのダメージを少なくすることが可能となる。本発明の方法により、十分な耐熱性を有する水素化重合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、樹脂1について、水素添加反応時間と核水素化率との関係を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明をこの実施の形態のみに限定することを意図しない。本発明は、その要旨を逸脱しない限り、様々な形態で実施することができる。

る。

[0011] <水素化重合体の製造方法>

本発明の実施形態において、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）することによる水素化重合体の製造方法が提供される。

[0012] 本発明の一実施形態において、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化することによる水素化重合体の製造方法は、

前記芳香族ビニル化合物系重合体が、第1のモノマー単位と第2のモノマー単位とを含み、

前記方法が、

水素化触媒を使用前に還元することと、

前記芳香族ビニル化合物系重合体、溶媒、および還元処理後の水素化触媒を用いて水素化反応を行うことにより水素化重合体を得ることと

を含む。

[0013] <芳香族ビニル化合物系重合体>

本発明のいくつかの実施形態による製造方法は、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化することによる水素化重合体の製造方法に関するものである。本明細書において、「芳香族ビニル化合物系重合体」とは、芳香族ビニル化合物由来の単位を構成単位として含む重合体を意味する。したがって芳香族ビニル化合物系重合体は、1種の芳香族ビニル化合物由来の単位からなる重合体（ホモポリマー）であってもよく、2種以上の芳香族ビニル化合物由来の単位を構成単位として含むか、または1種以上の芳香族ビニル化合物由来の単位と芳香族ビニル化合物以外の1種以上の化合物由来の単位とを構成単位として含む共重合体（コポリマー）であってもよい。芳香族ビニル化合物由来の単位とは、芳香族ビニル化合物中のビニル基のC=C二重結合が重合によって開いた状態の構造を有する単位を意味する。

[0014] 本発明の一実施形態において、上記の芳香族ビニル化合物系重合体は、第1のモノマー単位と第2のモノマー単位とを含む。

[0015] （モノマー）

本発明のいくつかの実施形態による製造方法に用いる芳香族ビニル化合物系重合体としては、特に限定されないが、芳香族ビニル化合物モノマーとして、スチレン； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン（アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。）； p -ヒドロキシスチレン； p -メトキシスチレン、 m -ブトキシスチレン、 p -ブトキシスチレンなどのアルコキシスチレン（アルコキシ基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。）； o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレンなどのハロゲン化スチレン；ビニルナフタレンおよびビニルアントラセンなどを用いた重合体が挙げられるが、これらに限定されない。これらのモノマーは1種のみを使用してもよく、複数種を組み合わせて使用してもよい。本発明の好ましい実施形態において、芳香族ビニル化合物モノマーとしてスチレンが使用される。

[0016] 本発明の一実施形態において、前記第1のモノマーは、芳香族ビニル化合物に由来するモノマーである。本発明の一実施形態において、前記第1のモノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、および4-メトキシスチレンからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態において、前記第1のモノマーは、スチレンである。

[0017] 本発明のいくつかの実施形態による製造方法に用いる芳香族ビニル化合物系重合体は、芳香族ビニル化合物モノマーに加え、芳香族ビニル化合物以外の化合物のモノマーを用いた重合体である。そのような、芳香族ビニル化合物以外の化合物のモノマーとしては、(メタ)アクリレート、ジエンおよび酸無水物などが挙げられるが、これらに限定されない。(メタ)アクリレートとしては、例えば、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシ

ルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル（アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5である。）；

（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニルなどの（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルまたは環式飽和炭化水素エステル（いずれも、環形成炭素数は、好ましくは5～20、より好ましくは5～10である。）；

（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシエチル）、（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシプロピル）、（メタ）アクリル酸（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル）などの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル（アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5である。）；

（メタ）アクリル酸（2-メトキシエチル）、（メタ）アクリル酸（2-エトキシエチル）などの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル（アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5である。また、アルコキシ基部位の炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～5、さらに好ましくは1または2である。）；

（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸フェニルエステル；

（メタ）アクリル酸ベンジルなどの（メタ）アクリル酸アリールアルキルエステル（アリール基部位の炭素数は、好ましくは6～10である。また、アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1～5である。）；

2-（メタ）アクロイルオキシエチルホスホリルコリンなどのリン脂質構造を有する（メタ）アクリル酸エステルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。（メタ）アクリレートは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸メチルが好ましい。

- [0018] ジエンとしては、例えば、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 2-ヘキサジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-ノナジエン、1, 3-デカジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエンおよび1, 4-シクロヘキサジエンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ジエンとしては1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ジエンとしては、共役ジエン、例えば1, 3-ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。
- [0019] 酸無水物としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびアコンニット酸などの酸無水物が挙げられるが、これらに限定されない。無水物としては、その中でも無水マレイン酸が好ましい。
- [0020] 本発明の一実施形態において、前記第2のモノマーは、共役ジエン化合物に由来するモノマーである。本発明の一実施形態において、前記第2のモノマーが、無水マレイン酸、ブタジエン、シクロペンタジエン、およびイソプレンからなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態において、前記第2のモノマーは、無水マレイン酸である。
- [0021] 本発明のいくつかの実施形態による製造方法に用いる芳香族ビニル化合物系重合体は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記第1のモノマー及び第2のモノマー以外のモノマーを構成成分として含んでもよい。上記の芳香族ビニル化合物系重合体は、例えば、上記第1のモノマー及び第2のモノマー以外のモノマー成分を全モノマー成分に対してモル比で0~10%または0~5%含んでもよい。
- [0022] 本発明の好ましい実施形態において、芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンとブタジエン（1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエンまたはこれらの組み合わせ）の共重合体、スチレンとイソプレンの共重合体、スチレンとメチルメタクリレートの共重合体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンと酢酸ビニルの共重合体およびポリスチレンからなる群から選択

される一種以上を含む。本発明の他の好ましい実施形態において、芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンとブタジエン（1，2-ブタジエン、1，3-ブタジエンまたはこれらの組み合わせ）の共重合体、スチレンとイソプレンの共重合体、スチレンとメチルメタクリレートの共重合体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンと酢酸ビニルの共重合体およびポリスチレンからなる群から選択される一種の重合体である。これらの重合体は、後述のように各モノマーから重合してもよく、市販のものを用いてもよい。例えば、ポリスチレンとしては、PSジャパン製の「GPPS HF77」などを用いることができる。

[0023] 本発明の一実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンとブタジエンの共重合体、およびスチレンとイソプレンの共重合体からなる群から選択される。本発明の好ましい実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体である。

[0024] （芳香族ビニル化合物系重合体の製造方法）

芳香族ビニル化合物系重合体は種々のモノマーを重合させることで製造することができる。1種または複数種の芳香族ビニル化合物を重合させる方法や、芳香族ビニル化合物を芳香族ビニル化合物モノマー以外のモノマーと共重合させる方法には特に制限は無く、ラジカル重合法、イオン重合法、配位重合法などの既知の方法を用いることができる。工業的にはラジカル重合法が簡便であり好ましい。ラジカル重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法など、既知の方法を適宜選択することができる。例えば、塊状重合法や溶液重合法の例としては、モノマー成分、連鎖移動剤および重合開始剤（並びに溶液重合法の場合にはさらに溶媒）を混合したモノマー組成物を完全混合槽に連続的に供給し、100～180℃で重合する連続重合法などがある。溶液重合法で使用する溶媒としては、例えば、

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒；

酢酸エチルなどのエステル系溶媒；

アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；

テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；

メタノールやイソプロパノールなどのアルコール系溶媒

などが挙げられるが、これらに限定されない。なお、重合後の反応混合液を完全混合槽から抜き出してから脱揮押出機や減圧脱揮槽に導入し、揮発分（モノマー成分および溶媒など）を留去することにより、芳香族ビニル化合物の重合体や芳香族ビニル化合物を芳香族ビニル化合物モノマー以外のモノマーの共重合体（これらを総称して単に「芳香族ビニル化合物系重合体」とも称する）を得ることができる。

[0025] 本発明の一実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体を構成する、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比（mol%）が、70：30以上100：0未満であってよい。

[0026] 本発明の実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体を構成する、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比（mol%）は、例えば、70：30以上、75：25以上、80：20以上、85：15以上、86：14以上、87：13以上、88：12以上、89：11以上、90：10以上、91：9以上、92：8以上、93：7以上、94：6以上、95：5以上、96：4以上、97：3以上、98：2以上、99：1以上であってよい。

[0027] 本発明の実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体を構成する、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比（mol%）は、例えば、100：0未満、99：1以下、98：2以下、97：3以下、96：4以下、95：5以下、94：6以下、93：7以下、92：8以下、91：9以下、90：10以下、89：11以下、88：12以下、87：13以下、86：14以下、85：15以下、80：20以下、75：25以下であってよい。

[0028] 本発明の一実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体を構成す

る、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比 (mol%) が、70 : 30以上100 : 0未満である。本発明の実施形態において、前記芳香族ビニル化合物系重合体を構成する、前記第1のモノマー単位と、前記第2のモノマー単位との重合比 (mol%) は、例えば、

70 : 30以上100 : 0未満、75 : 25以上100 : 0未満、80 : 20以上100 : 0未満、85 : 15以上100 : 0未満、86 : 14以上100 : 0未満、87 : 13以上100 : 0未満、88 : 12以上100 : 0未満、89 : 11以上100 : 0未満、90 : 10以上100 : 0未満、91 : 9以上100 : 0未満、92 : 8以上100 : 0未満、93 : 7以上100 : 0未満、94 : 6以上100 : 0未満、95 : 5以上100 : 0未満、96 : 4以上100 : 0未満、97 : 3以上100 : 0未満、98 : 2以上100 : 0未満、99 : 1以上100 : 0未満 ;

70 : 30以上99 : 1以下、75 : 25以上99 : 1以下、80 : 20以上99 : 1以下、85 : 15以上99 : 1以下、86 : 14以上99 : 1以下、87 : 13以上99 : 1以下、88 : 12以上99 : 1以下、89 : 11以上99 : 1以下、90 : 10以上99 : 1以下、91 : 9以上99 : 1以下、92 : 8以上99 : 1以下、93 : 7以上99 : 1以下、94 : 6以上99 : 1以下、95 : 5以上99 : 1以下、96 : 4以上99 : 1以下、97 : 3以上99 : 1以下、98 : 2以上99 : 1以下 ;

70 : 30以上98 : 2以下、75 : 25以上98 : 2以下、80 : 20以上98 : 2以下、85 : 15以上98 : 2以下、86 : 14以上98 : 2以下、87 : 13以上98 : 2以下、88 : 12以上98 : 2以下、89 : 11以上98 : 2以下、90 : 10以上98 : 2以下、91 : 9以上98 : 2以下、92 : 8以上98 : 2以下、93 : 7以上98 : 2以下、94 : 6以上98 : 2以下、95 : 5以上98 : 2以下、96 : 4以上98 : 2以下、97 : 3以上98 : 2以下 ;

70 : 30以上97 : 3以下、75 : 25以上97 : 3以下、80 : 20以上97 : 3以下、85 : 15以上97 : 3以下、86 : 14以上97 : 3

以下、87 : 13以上97 : 3以下、88 : 12以上97 : 3以下、89 : 11以上97 : 3以下、90 : 10以上97 : 3以下、91 : 9以上97 : 3以下、92 : 8以上97 : 3以下、93 : 7以上97 : 3以下、94 : 6以上97 : 3以下、95 : 5以上97 : 3以下、96 : 4以上97 : 3以下 ;

70 : 30以上96 : 4以下、75 : 25以上96 : 4以下、80 : 20以上96 : 4以下、85 : 15以上96 : 4以下、86 : 14以上96 : 4以下、87 : 13以上96 : 4以下、88 : 12以上96 : 4以下、89 : 11以上96 : 4以下、90 : 10以上96 : 4以下、91 : 9以上96 : 4以下、92 : 8以上96 : 4以下、93 : 7以上96 : 4以下、94 : 6以上96 : 4以下、95 : 5以上96 : 4以下 ;

70 : 30以上95 : 5以下、75 : 25以上95 : 5以下、80 : 20以上95 : 5以下、85 : 15以上95 : 5以下、86 : 14以上95 : 5以下、87 : 13以上95 : 5以下、88 : 12以上95 : 5以下、89 : 11以上95 : 5以下、90 : 10以上95 : 5以下、91 : 9以上95 : 5以下、92 : 8以上95 : 5以下、93 : 7以上95 : 5以下、94 : 6以上95 : 5以下 ;

70 : 30以上94 : 6以下、75 : 25以上94 : 6以下、80 : 20以上94 : 6以下、85 : 15以上94 : 6以下、86 : 14以上94 : 6以下、87 : 13以上94 : 6以下、88 : 12以上94 : 6以下、89 : 11以上94 : 6以下、90 : 10以上94 : 6以下、91 : 9以上94 : 6以下、92 : 8以上94 : 6以下、93 : 7以上94 : 6以下 ;

70 : 30以上93 : 7以下、75 : 25以上93 : 7以下、80 : 20以上93 : 7以下、85 : 15以上93 : 7以下、86 : 14以上93 : 7以下、87 : 13以上93 : 7以下、88 : 12以上93 : 7以下、89 : 11以上93 : 7以下、90 : 10以上93 : 7以下、91 : 9以上93 : 7以下、92 : 8以上93 : 7以下 ;

70 : 30以上92 : 8以下、75 : 25以上92 : 8以下、80 : 20

以上92 : 8以下、85 : 15以上92 : 8以下、86 : 14以上92 : 8以下、87 : 13以上92 : 8以下、88 : 12以上92 : 8以下、89 : 11以上92 : 8以下、90 : 10以上92 : 8以下、91 : 9以上92 : 8以下 ;

70 : 30以上91 : 9以下、75 : 25以上91 : 9以下、80 : 20以上91 : 9以下、85 : 15以上91 : 9以下、86 : 14以上91 : 9以下、87 : 13以上91 : 9以下、88 : 12以上91 : 9以下、89 : 11以上91 : 9以下、90 : 10以上91 : 9以下 ;

70 : 30以上90 : 10以下、75 : 25以上90 : 10以下、80 : 20以上90 : 10以下、85 : 15以上90 : 10以下、86 : 14以上90 : 10以下、87 : 13以上90 : 10以下、88 : 12以上90 : 10以下、89 : 11以上90 : 10以下 ;

70 : 30以上89 : 11以下、75 : 25以上89 : 11以下、80 : 20以上89 : 11以下、85 : 15以上89 : 11以下、86 : 14以上89 : 11以下、87 : 13以上89 : 11以下、88 : 12以上89 : 11以下 ;

70 : 30以上88 : 12以下、75 : 25以上88 : 12以下、80 : 20以上88 : 12以下、85 : 15以上88 : 12以下、86 : 14以上88 : 12以下、87 : 13以上88 : 12以下 ;

70 : 30以上87 : 13以下、75 : 25以上87 : 13以下、80 : 20以上87 : 13以下、85 : 15以上87 : 13以下、86 : 14以上87 : 13以下 ;

70 : 30以上86 : 14以下、75 : 25以上86 : 14以下、80 : 20以上86 : 14以下、85 : 15以上86 : 14以下 ;

70 : 30以上85 : 15以下、75 : 25以上85 : 15以下、80 : 20以上85 : 15以下 ;

70 : 30以上80 : 20以下、75 : 25以上80 : 20以下 ; ;

70 : 30以上75 : 25以下 ;

のいずれかであってよい。

[0029] 本発明のいくつかの実施形態に用いる芳香族ビニル化合物系重合体の重量平均分子量としては、10,000~1,000,000が好ましく、50,000~700,000がより好ましく、100,000~500,000がさらに好ましく、130,000~250,000が特に好ましい。10,000未満または1,000,000を超える重合体も本発明のいくつかの実施形態に係る方法によって核水素化することができるが、重量平均分子量が上記範囲内である共重合体の方が、機械強度が十分であり、実用性に耐え得ること、および粘度が適度であり、取扱いが容易であることより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、テトラヒドロフランを溶媒としてポリスチレン換算で求めた値である。

[0030] <水素化>

本明細書において、「芳香族ビニル化合物系重合体の水素化」とは、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環に水素を付加する反応を意味し、例えば、ベンゼン環がシクロヘキサンに還元される。このような水素化は、核水素化や核水添とも称される。

[0031] （溶媒）

本発明のいくつかの実施形態で用いる芳香族ビニル化合物系重合体は適当な溶媒に溶解して水素化を行うが、溶媒選定の際に考慮する点として、水素化前後の重合体（すなわち、芳香族ポリマーおよび水素化ポリマーの両方）の溶解性が良好であり、かつ、水素化される部位を持たないものが好ましい。さらに、反応が速やかに行なわれる溶媒であるとより好ましい。これは、水素化の速度が向上することで反応時間が短くなり、分子量の低下といったポリマーへのダメージを少なくすることが可能となるためである。また、水素化後の溶媒成分の脱揮を想定した場合、溶媒の発火点が高いことが好ましい。脱揮押出工程を行うことが出来れば、効率的に水素化重合体を製造することが出来る点で好ましい。

- [0032] 本発明のいくつかの実施形態における製造方法で用いる溶媒は、少なくとも1種の第1の溶媒と、少なくとも1種の第2の溶媒とを含む混合溶媒である。ここで、第1の溶媒は水素化前の重合体の溶解性が高いものが好ましく、第2の溶媒は水素化後の重合体の溶解性が高いものが好ましい。しかしながら、重合体の溶媒への溶解性は予測が容易ではなく、このような2種類の溶媒を混合したからといって必ずしも水素化反応前後の重合体の両方が良好に溶解する溶媒が得られるわけではない。
- [0033] 本発明の一実施形態において、前記溶媒が、少なくとも1種の第1の溶媒と、少なくとも1種の第2の溶媒とを含む混合溶媒であり、
前記第1の溶媒は、水素化前の芳香族ビニル化合物系重合体が溶解する溶媒であり、
前記第2の溶媒は、前記水素化重合体が溶解する溶媒である。
- [0034] 本発明の一実施形態において、前記少なくとも1種の第1の溶媒は、エステル系溶媒であってよい。本発明の一実施形態において、前記少なくとも1種の第1の溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびイソ酪酸メチルからなる群から選択される1種以上を含む。本発明の一実施形態において、前記第1の溶媒は、酢酸メチルである。本発明の別の実施形態において、前記第1の溶媒は、酢酸エチルである。本発明の更に別の実施形態において、前記第1の溶媒は、酢酸ブチルである。本発明の更にまた別の実施形態において、前記第1の溶媒はイソ酪酸メチルである。本発明の好ましい実施形態において、前記第1の溶媒はイソ酪酸メチルである。
- [0035] 本発明の一実施形態において、前記第1の溶媒の沸点が50℃以上、かつ、発火点が400℃以上である。高い沸点および発火点を有する溶媒を用いることで、脱揮押出工程を行うことができ効率的である。そのような溶媒としては、イソ酪酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸ブチルが挙げられるが、これらに限定されない。
- [0036] 本発明の一実施形態において、前記少なくとも1種の第2の溶媒は、炭化水素系溶媒であってよい。本発明の一実施形態において、前記少なくとも1

種の第2の溶媒が、シクロヘキサン、C9～C10アルキルシクロヘキサン、C7～C15モノアルキルシクロヘキサン、C8～C15ジアルキルシクロヘキサン、C9～C15トリアルキルシクロヘキサン、C10～C15テトラアルキルシクロヘキサン、シクロオクタン、C9～C15モノアルキルシクロオクタン、C10～C15ジアルキルシクロオクタン、C11～C15トリアルキルシクロオクタン、C12～C15テトラアルキルシクロオクタン、*n*-オクタン、および*n*-デカンからなる群から選択される1種以上を含む。

[0037] 本発明の一実施形態において、前記第2の溶媒の沸点が80℃以上、かつ、発火点が230℃以上である。高い沸点および発火点を有する溶媒を用いることで、脱揮押出工程を行うことができ効率的である。そのような溶媒として、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、シクロオクタン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、デカリン (*cis, trans*-デカヒドロナフタレン)、およびスワクリン150などが挙げられる。

[0038] 本発明の一実施形態において、前記少なくとも1種の第1の溶媒の前記少なくとも1種の第2の溶媒に対する質量比（第1：第2）は1：9～9：1である。本発明のいくつかの実施形態において、少なくとも1種の第1の溶媒の少なくとも1種の第2の溶媒に対する質量比（第1の溶媒：第2の溶媒）は、例えば、

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；

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；

3：7～9：1、3：7～8：2、3：7～7：3、3：7～6：4、3：7～5：5、3：7～4：6；

4：6～9：1、4：6～8：2、4：6～7：3、4：6～6：4、4

: 6 ~ 5 : 5 ;

5 : 5 ~ 9 : 1、5 : 5 ~ 8 : 2、5 : 5 ~ 7 : 3、5 : 5 ~ 6 : 4 ;

6 : 4 ~ 9 : 1、6 : 4 ~ 8 : 2、6 : 4 ~ 7 : 3 ;

7 : 3 ~ 9 : 1、7 : 3 ~ 8 : 2 ;

8 : 2 ~ 9 : 1 ;

であってよい。芳香族ビニル化合物系重合体がポリスチレンの場合、第1の溶媒：第2の溶媒は1：9～5：5が好ましい。芳香族ビニル化合物系重合体がスチレンとメチルメタクリレートの共重合体の場合、第1の溶媒：第2の溶媒は3：7～7：3が好ましい。芳香族ビニル化合物系重合体がスチレンと無水マレイン酸の共重合体の場合、第1の溶媒：第2の溶媒は3：7～9：1が好ましい。芳香族ビニル化合物系重合体がスチレンとブタジエンまたはイソプレンとの共重合体の場合、第1の溶媒：第2の溶媒は1：9～7：3が好ましい。

[0039] (水素化触媒)

本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒の有効成分としては、接触水素化能を有する金属元素（以下、「特定金属成分」という。）が挙げられる。特定金属成分としては、例えば、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、銅、銀、モリブデン、タングステン、クロム、およびレニウムが挙げられるが、これらに限定されない。特定金属成分は、水素化能を示すのであれば、金属の状態であっても、陽イオンの状態であってもよい。これらの中では、一般的には、金属状態の方が水素化能が強く、還元雰囲気下で安定であるため、金属の状態であることが好ましい。特定金属成分は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて、固体触媒に含有された状態で用いることができる。特定金属成分を2種以上用いる場合、それらの組み合わせ、混合比率および形態について特に制限はなく、個々の金属の混合物、あるいは、合金または金属間化合物のような形態で用いることができる。本発明のいくつかの実施形態において、水素化触媒は、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムおよびニッケ

ルからなる群から選択される1種以上を担持した固体触媒であることが好ましく、特に好ましくはパラジウムを担持した固体触媒である。

[0040] これらの特定金属成分の原料に特に制限はなく、従来既知の方法により触媒を調製する際に原料として用いられるものを採用できる。そのような原料としては、例えば、それぞれの金属元素の水酸化物、酸化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アンミン錯体およびカルボニル錯体が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

[0041] 本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒は、金属成分として特定金属成分を単独でまたは接触水素化能を有しない金属と組み合わせ用いることもできる。その例としては、特定金属成分の金属微粉末で構成されるパラジウムブラックおよび白金ブラックのような触媒、並びに、特定金属成分とアルミニウムと少量の添加物とから合金を形成し、その後アルミニウムの全部または一部をリーチングさせることにより調製されるスポンジ触媒が挙げられる。

[0042] また、触媒の活性、選択性および物性等を一層向上させるために、アルカリ金属元素としてリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム、アルカリ土類金属元素としてマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウム、ハロゲン元素としてフッ素、塩素、臭素およびヨウ素、補助添加元素として水銀、鉛、ビスマス、錫、テルルおよびアンチモンからなる群より選ばれる1種または2種以上の元素の化合物（以下、特定添加成分と略す。）を、前述の特定金属成分と共に触媒に添加して用いることもできる。

[0043] これらの特定添加成分の原料に特に制限はなく、従来既知の方法により触媒を調製する際に原料として用いられたものを採用できる。そのような原料としては、例えば、それぞれの金属元素の水酸化物、酸化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩およびアンミン錯体が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる

。また、特定添加成分の添加方法、および特定添加成分と特定金属成分との比率についても特に制限はない。

[0044] 本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒において、特定金属成分に非金属物質を組み合わせることもできる。非金属物質としては、例えば、主に、元素単体、炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩およびリン酸塩が挙げられる（以下、「特定非金属成分」という。）。その具体例としては、例えば、グラファイト、ダイヤモンド、活性炭、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化ホウ素、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸マグネシウム、アルミン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、アルミノシリケート、アルミノシリコホスフェート、アルミノホスフェート、ボロホスフェート、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸ストロンチウム、水酸化アパタイト（ヒドロキシリン酸カルシウム）、塩化アパタイト、フッ化アパタイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウムおよび炭酸バリウムが挙げられる。特定非金属成分は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いられる。2種以上を組み合わせる用いる場合の組み合わせや混合比率、形態については特に制限はなく、個々の化合物の混合物、複合化合物、または複塩のような形態で用いることができる。

[0045] 工業的に用いる観点から、簡便で廉価に得られる特定非金属成分が好ましい。そのような特定非金属成分として好ましいのは、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物およびアパタイト化合物であり、より好ましくはジルコニウム化合物およびアパタイト化合物である。それらの中でも特に好ましいものは、酸化ジルコニウムおよび水酸化アパタイト（ヒドロキシリン酸カルシウム）である。さらには、上述の特定添加成分を用いて、これらの特定非金属成分の一部または全部を、修飾したりイオン交換したりしたものも用いることができる。

また、特定非金属成分として、特定金属成分の炭化物、窒化物および酸化物なども用いることが可能である。ただし、これらを水素還元雰囲気下に晒すと、一部が金属にまで還元されるため、このような場合には、一部が特定金属成分として、残りが非金属成分として用いられることになる。このような場合の例としては、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化タングステンおよび酸化クロムなどの酸化物が挙げられる。

[0046] 本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒として、特定金属成分を単独で用いてもよく、特定金属成分と特定非金属成分とを組み合わせ用いてもよく、場合によっては、これらに加えて特定添加成分を含んでもよい。本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒の製造方法は特に制限はなく、従来既知の方法を用いることができる。その例として、特定金属成分の原料化合物を、特定非金属成分上に含浸する方法（担持法）、特定金属成分の原料化合物と特定非金属成分の原料化合物とを適当な溶媒に共に溶解させた後にアルカリ化合物などを用いて同時に析出させる方法（共沈法）、特定金属成分の原料化合物と特定非金属成分を適当な比率で混合均一化する方法（混練法）などが挙げられる。

[0047] 水素化触媒の組成または触媒調製法の都合によっては、特定金属成分を陽イオンの状態で調製した後に還元処理して、金属の状態とすることもできる。そのための還元方法および還元剤としては、従来既知のものを用いることができ、特に制限はない。還元剤としては、例えば、水素ガス、一酸化炭素ガス、アンモニア、ヒドラジン、ホスフィンおよびシランのような還元性無機ガス、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸のような低級含酸素化合物、水素化ホウ素ナトリウムおよび水素化リチウムアルミニウムのような水素化物が挙げられる。これらの還元剤が存在する気相中または液相中で、陽イオンの状態の特定金属成分を還元処理することにより、特定金属成分は金属の状態に変換される。この時の還元処理条件は、特定金属成分および還元剤の種類や分量などにより、好適な条件に設定することができる。この還元処理の操作は、本発明のいくつかの実施形態による製造方法における水素化

還元の前に、別途、触媒還元装置を用いて行ってもよく、本発明のいくつかの実施形態による製造方法に用いる反応器中で反応開始前または反応操作と同時にしてもよい。

[0048] また、本発明のいくつかの実施形態において用いられる水素化触媒の金属含有量および形状にも特に制限はない。その形状は粉末状であっても成形したものであってもよく、成形した場合の形状および成形法についても特に制限はない。例えば、球状品、打錠成形品および押出成型品、並びにそれらを適当な大きさに破碎した形状を、適宜選択して用いることができる。

[0049] 特に好ましい特定金属成分はパラジウムであり、これを用いた触媒について以下に詳細に述べる。特定金属成分がパラジウムである場合、パラジウムが貴金属であることを考慮すると、その使用量は少なく、かつパラジウムが有効に利用されることが経済的に望まれる。そのため、パラジウムを触媒担体に分散させて担持して用いることが好ましい。

[0050] パラジウムの原料となるパラジウム化合物としては、水または有機溶媒に可溶性パラジウム化合物が好適である。そのようなパラジウム化合物としては、例えば、塩化パラジウム、テトラクロロパラジウム塩、テトラアンミンパラジウム塩、硝酸パラジウムおよび酢酸パラジウムが挙げられる。これらの中では、水または有機溶媒に対する溶解度が高く、工業的に利用しやすいので、塩化パラジウムが好ましい。塩化パラジウムは、塩化ナトリウム水溶液、希塩酸、アンモニア水等に溶解して用いることができる。

[0051] パラジウム化合物の溶液を触媒担体に添加するか、あるいは、触媒担体をパラジウム化合物の溶液に浸漬するなどして、触媒担体上にパラジウムまたはパラジウム化合物を固定化する。固定化の方法は担体への吸着、溶媒留去による晶析、パラジウム化合物と作用する還元性物質および／または塩基性物質を用いた析出沈着のような方法が一般的であり、適宜好適な方法が用いられる。このような方法により調製される水素化触媒におけるパラジウムの含有量は、金属パラジウム換算で、水素化触媒の全量に対して0.01～20質量%であると好ましく、より好ましくは0.1～10質量%であり、更

に好ましくは0.5～5質量%である。パラジウムの含有量が0.01質量%以上であることにより、より十分な水素化速度が得られ、芳香族ビニル化合物系重合体の転化率が更に高くなる。一方、パラジウムの含有量が20質量%以下であると、パラジウムの水素化触媒における分散効率が更に高くなるので、より有効にパラジウムを用いることができる。

[0052] パラジウム化合物や触媒調製法の都合によっては、パラジウムは金属の状態ではなく、陽イオンの状態で担体に担持される場合がある。その場合、担持された陽イオンのパラジウム（例えば、パラジウム化合物の状態で存在）を金属パラジウムへ還元してから用いることもできる。そのための還元方法および還元剤は、従来既知のものを採用することができ、特に制限はない。還元剤としては、例えば、水素ガス、一酸化炭素ガス、アンモニアおよびヒドラジンのような還元性無機ガス、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸のような低級含酸素化合物、エチレン、プロピレン、ベンゼンおよびトルエンのような炭化水素化合物、水素化ホウ素ナトリウムおよび水素化リチウムアルミニウムのような水素化物が挙げられる。陽イオンのパラジウムを還元剤と気相中または液相中で接触させることにより、容易に金属パラジウムに還元することができる。この時の還元処理条件は、還元剤の種類および分量などにより好適な条件に設定することができる。この還元処理の操作は、本実施形態の製造方法における水素化還元の前に、別途、触媒還元装置を用いて行ってもよく、本実施形態の製造方法に用いる反応器中で反応開始前または反応操作と同時に行ってもよい。

[0053] 特定金属成分と共に用いられる特定非金属成分として、好ましいものの1種はジルコニウム化合物であり、これを含む水素化触媒について、以下に詳細に述べる。本発明のいくつかの実施形態において用いられるジルコニウム化合物は、好ましくは、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、ジルコン酸アルカリ土類塩、ジルコン酸希土類塩およびジルコンからなる群より選ばれる1種を単独でまたは2種以上を組み合わせたものである。

[0054] 特に好ましいジルコニウム化合物は酸化ジルコニウムであり、その製法に特に制限はない。例えば、一般的な方法として知られているのは、可溶性ジルコニウム塩の水溶液を塩基性物質で分解して、水酸化ジルコニウムまたは炭酸ジルコニウムとし、その後に熱分解するなどして調製する方法である。このときのジルコニウム化合物の原料に制限はなく、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラアルコキシド、酢酸ジルコニウムおよびジルコニウムアセチルアセトナートが挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。また、分解のために用いられる塩基性物質としては、例えば、アンモニア、アルキルアミン類、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ランタン、水酸化イットリウムおよび水酸化セリウムが挙げられ、これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

[0055] 特定非金属成分として酸化ジルコニウムを用いる場合、その物性や形状などに特に制限はない。また、酸化ジルコニウムの純度にも、特に制限はなく、市販されている汎用から高純度品のレベルの純度のものを、適宜用いることができる。

[0056] ジルコニウム化合物に代表される特定非金属成分を触媒担体として用いる際、これらの担体の形状や粒径、気孔率などの物性値や金属成分を担持する方法などについても、特に制限はない。反応方式や条件に好適な形状、担体物性、担持方法などを適宜選択して用いることができる。

[0057] 水素化触媒は、水素添加反応に用いる前に還元処理したものを用いるのが好ましい。水素添加反応に用いる前に還元処理することにより、水素添加反応の効率を向上させることができる。本発明の一実施形態において、水素化触媒は、還元処理後の水素化触媒である。

[0058] (他の反応条件)

核水素化反応時の溶液中における共重合体（芳香族ポリマー＋核水素化ポリマー）の濃度は通常1～50質量%であり、好ましくは3～30質量%、さらに好ましくは5～25質量%である。共重合体の濃度の上限を所定の値以下とすることで、反応速度の低下や溶液粘性の上昇による取扱いの不便さなどを回避できる。または、濃度の下限値を所定の値以上とすることが生産性および／または経済性の面から好ましい。

[0059] 本発明のいくつかの実施形態による製造方法における水素化（水素添加）反応は、芳香族ビニル化合物系重合体を溶媒に溶解させた原料液を用いて行うが、懸濁床、または固定床での反応いずれでもよく、バッチ式反応や連続流通式反応など既知の手法を用いることができる。懸濁床で反応を行う場合、担体粒径は通常0.1～1,000 μm の範囲であり、好ましくは1～500 μm 、さらに好ましくは5～200 μm である。粒径を所定の大きさ以上とすることで水素化反応後の触媒分離が容易となり、粒径の上限を所定の値以下とすることで反応速度が低下することを防止し得る。

[0060] 好ましい反応条件は、60～250 $^{\circ}\text{C}$ の温度、3～30MPaの水素圧、3～30時間の反応時間である。反応温度を所定の温度以上とすることで反応速度が速くなり、反応温度の上限を所定の温度以下とすることで重合体の分解や溶媒の水素化分解といった副反応を抑制し得る。また、水素圧を所定の値以上とすることで反応速度を早めることができるが、経済的な観点から上限は30MPa程度が好ましい。

[0061] 上記の水素化反応後のポリマー溶液から水素添加触媒および揮発成分（溶媒等）を分離することにより核水素化ポリマーを得ることができる。触媒の分離は、濾過または遠心分離などの既知の手法で行うことができる。着色、機械物性への影響などを考慮すると、ポリマー内の残留触媒金属濃度は出来るだけ少なくすることが望ましく、10ppm以下が好ましく、さらに好ましくは1ppm以下である。

[0062] 触媒を分離後、得られた核水素化ポリマー溶液から溶媒等の揮発成分を分離してポリマーを精製する方法としては、1) ポリマー溶液から溶媒を連続

的に除去して濃縮液とし、加熱しながら溶融状態で押し出すことによりペレット化する方法（「脱揮押出法」ともいう）、2）ポリマー溶液から溶媒を蒸発させて塊状物を得た後ペレット化する方法、3）ポリマー溶液を貧溶媒に加える、またはポリマー溶液に貧溶媒を加えて沈殿させた後ペレット化する方法、4）熱水と接触させて塊状物を得た後ペレット化する方法などの既知の方法を用いることができる。本発明の好ましい実施形態による製造方法は、水素化反応後に脱揮押出によって重合体の樹脂を形成することを含む。脱揮押出は、例えば、重合槽で得られた重合液を120℃～180℃に維持しないし昇温した状態で、ベント口を備えた脱揮押出機に導入して揮発分を除去することで行うことができる。本発明の他の好ましい実施形態による製造方法は、水素化反応と脱揮押出の間に濃縮工程をさらに含む。

[0063] 触媒の分離および揮発成分の分離を行う際には、不活性ガスまたは非酸化性ガス雰囲気下で操作することが望ましい。不活性ガスおよび非酸化性ガスとしては水素や窒素、ヘリウム、アルゴンが利用できるが、工業的には安価な窒素か反応ガスである水素の雰囲気下で操作することが望ましい。

[0064] 本発明のいくつかの実施形態による方法によって得られる水素化ポリマーの最終水素化率（「最終核水素化率」、「最終核水添率」を指す）は、特に限定されないが、90%以上、91%以上、92%以上、93%以上、94%以上、95%以上、96%以上、97%以上、98%以上、99%以上、99.9%以上である。好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は93%以上である。より好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は95%以上である。更により好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は96%以上である。更にまたより好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は97%以上である。更に一層好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は98%以上である。更に一層より好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は99%以上である。最も好ましい実施形態において、水素化ポリマーの最終水素化率は99.9%以上である。水素化率は、実施例に記

載のように、水素化反応前後のUVスペクトル測定により求めることができる。

[0065] 上述のように、本発明の好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率（「初期核水素化率」、「初期核水添率」を指す）は、特に限定されないが、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、90%以上、92%以上、93%以上、94%以上、95%以上、96%以上、97%以上、98%以上、99%以上、99.9%以上である。本発明の実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率とは、例えば、水素化反応開始後1時間時点、2時間時点、3時間時点、4時間時点、5時間時点、6時間時点、7時間時点、8時間時点、9時間時点、10時間時点、15時間時点、20時間時点の水素化率のことをいうが、これらに限定されない。本発明の一実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は、水素化反応開始後3時間時点の水素化率である。本発明の一実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は、水素化反応開始後5時間時点の水素化率である。本発明の一実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は、水素化反応開始後20時間時点の水素化率である。水素化触媒を前還元して、還元処理後の水素化触媒とすることにより、水素化反応の反応速度を向上させることができる。

[0066] 本発明の好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は50%以上である。より好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は55%以上である。更により好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は60%以上である。更にまたより好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は65%以上である。更に一層好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は70%以上である。更に一層より好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は75%以上である。更にまた一層好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は80%以上である。更にまた一層より好ましい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は85%以上である。最も好ま

しい実施形態において、水素化ポリマーの初期水素化率は90%以上である。水素化率は、実施例に記載のように、水素化反応前後のUVスペクトル測定により求めることができる。

[0067] <光学材料およびその製造方法>

本発明の一実施形態において、上述した水素化重合体の製造方法を含む、光学材料の製造方法が提供される。本発明の一実施形態において、光学材料の製造方法は、

芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化することによる水素化重合体の製造方法であって、

前記芳香族ビニル化合物系重合体が、第1のモノマー単位と第2のモノマー単位とを含み、

前記方法が、

水素化触媒を使用前に還元することと、

前記芳香族ビニル化合物系重合体、溶媒、および還元処理後の水素化触媒を用いて水素化反応を行うことにより水素化重合体を得ることを含む、水素化重合体の製造方法を含む。水素化重合体の製造方法についての詳細は、上記において説明したとおりである。

[0068] 本発明のいくつかの実施形態による方法によって得られる水素化ポリマーは、例えば適宜、酸化防止剤、着色剤、離型剤、界面活性剤、抗菌剤等の添加剤などと混合し、光学材料組成物とすることができる。得られる光学材料組成物は熱可塑性を有しているため、押し出し成型や射出成型、シート成型体の二次加工成型など、種々の熱成型によって精密かつ経済的に光学物品を製造することが可能である。光学物品の具体的な用途としては、各種導光版や導光体、ディスプレイ前面パネル、プラスチックレンズ基板、光学フィルター、光学フィルム、照明カバー、照明看板などが挙げられるが、これらに限定されない。本発明の一実施形態において、前記光学材料は、光学レンズである。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、樹脂の評価方法は次の通りである。

[0070] (1) 核水素化率は水素化反応前後のUVスペクトル測定により求めた。すなわち、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として樹脂を溶解し、石英セルを用いて260nmの吸収スペクトルを測定し、核水素化反応前の共重合樹脂を用いて検量することで、未水素化芳香環の割合を計算した。測定に用いた機器はThermo社製紫外可視分光光度計「GENESYS 10S」であるが、同等の装置であれば特に限定されない。

[0071] (2) 重量平均分子量 (Mw) はゲルパーミテーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた。検出器は示差屈折率 (RI) 検出器を使用し、溶媒としてTHFを用い、標準ポリスチレンで検量した。測定に用いた機器は島津サイエンス社製高速液体クロマトグラフィーシステム「Elite LaChrom」であるが、同等の装置であれば特に限定されない。

[0072] (3) 樹脂のガラス転移点 (Tgm) は示差操作式熱量分析 (DSC) により求めた。測定に用いた機器はSII社 (現: 日立ハイテクサイエンス社) 製「DSC7020」を用いたが、同等の装置であれば特に限定されない。

[0073] <芳香族ビニル化合物系重合体>

(樹脂1) スチレンと無水マレイン酸からなる共重合体 (POLYSCOPE POLYMERS BV社製、XIBOND120、スチレン/無水マレイン酸モル比=93/7、重量平均分子量16.3万)

(樹脂2) スチレンと無水マレイン酸からなる共重合体 (POLYSCOPE POLYMERS BV社製、XIBOND140、スチレン/無水マレイン酸モル比=85/15、重量平均分子量14.0万)

(樹脂3) スチレンとブタジエンからなるブロック共重合体 (デンカ社製、クリアレン530L、スチレン/ブタジエンモル比=72.7/27.3、重量平均分子量13.3万)

(樹脂4) スチレンとメチルメタクリレートからなる共重合体 (トーヨー スチレン製、MS200、スチレン/メチルメタクリレートモル比=8/2、重量平均分子量25.8万)

[0074] <調製例1 水素添加反応原料ポリマーの調製>

重量平均分子量16.3万の樹脂1 0.5質量部を、イソ酪酸メチル (東京化成製、以下、IBMと称する) 2.75質量部に溶解したのち、ポリマー溶液から蒸留操作 (共沸により0.5質量部留出) によって水分量の低減を行った。蒸留脱水後のポリマー溶液にシクロヘキサン (東京化成製、以下「CH」と称する) 2.25質量部を加え、10質量%相当の水素添加反応原料ポリマー溶液を調製した。

[0075] <実施例1>

反応容器に2.0質量%Pd/ZrO₂ 0.1質量部とスワクリン150 (丸善石油化学社製、C9C10のアルキルシクロヘキサン混合物、以下「SWC」と称する) 1.35質量部を加えた。反応容器を室温にて、水素/窒素=5/95 (V/V) の混合ガスで置換したのち180℃で1時間攪拌することで触媒の前還元を行った。前還元後の反応器を室温まで冷ましたのちに、調製例1と同様の操作にて共沸脱水した樹脂1のIBM溶液を加えて10質量%相当の水素添加反応原料ポリマー溶液を調製した (IBM/SWC比=7/3)。その後、水素圧9.1MPa、温度180℃の条件にて44時間水素添加反応を行った。水添反応後ポリマー溶液から濾過により触媒を除去したのち、過剰のメタノール中に反応液を滴下して樹脂を析出させた。得られた樹脂粉を減圧乾燥することで乾燥樹脂粉を得た。得られた水素添加樹脂の3時間時点での核水素化率は84.4%、5時間時点での核水素化率は92.3%、20時間時点での核水素化率は96.9%、44時間時点での最終核水素化率は98.7%、重量平均分子量は12.2万、T_gは145℃であった。

[0076] <実施例2~7>

表1に記載の条件に変更した以外は実施例1と同様にして、触媒の前還元

を行った後、水素添加反応を実施し、水素化重合体を得た。

[0077] <比較例 1 >

原料ポリマー溶液 5.0 質量部を 2.0 質量% Pd/ZrO₂ 0.1 質量部と共に攪拌装置を備えた反応容器に仕込み、水素圧 9.1 MPa、温度 200℃ の条件にて 44 時間水素添加反応を行った。水素添加反応後ポリマー溶液から濾過により触媒を除去したのち、過剰のイソプロパノール中に反応液を滴下して樹脂を析出させた。得られた樹脂粉を減圧乾燥することで乾燥樹脂粉を得た。得られた樹脂の 3 時間時点での核水素化率は 79.1%、5 時間時点での核水素化率は 85.0%、20 時間時点での核水素化率は 97.9%、44 時間時点での最終核水素化率は 98.3%、重量平均分子量は 11.6 万、T_g は 146℃ であった。

[0078] <比較例 2～7 >

表 2 に記載の条件に変更した以外は比較例 1 と同様にして、触媒の前還元を行わずに、水素添加反応を実施し、水素化重合体を得た。

[0079] 実施例 1～7、比較例 1～7 により得られた結果を表 1 および表 2 にそれぞれ示す。

[0080]

[表1]

表 1

| | 前還元工程 | | | | | | 水素添加反応工程 | | | | 反応結果 | | | | | |
|------|-------------|--------------|-------------------|--------------|------|-----|----------|-------------------|-----|------|--------------------------|---------------------------|-------------|--------------|------|------|
| | 触媒 | 溶媒 | 還元ガス組成 | 還元温度 | 還元時間 | 樹脂種 | 原料ポリマー溶液 | | 水素圧 | 反応温度 | 初期 3h時点 核水素化率 % | 最終 44h時点 核水素化率 % | | | | |
| | 仕込み量 質量部 | Pd担持量 wt% | 第2の溶媒 質量部(脱水後) | 水素/窒素 V/V | °C | | hr | 第1の溶媒 質量部(脱水後) | | | | | 樹脂濃度 wt% | 第1/第2 V/V | MPa | °C |
| 実施例1 | 0.1 | 2 | SWC | 1.35 | 5/95 | 180 | 1 | 樹脂1 | IBM | 3.65 | 10 | 7/3 | 9.1 | 180 | 84.4 | 98.7 |
| 実施例2 | 0.1 | 2 | SWC | 2.25 | 5/95 | 180 | 1 | 樹脂1 | IBM | 2.25 | 10 | 5/5 | 9.1 | 180 | 54.0 | 97.5 |
| 実施例3 | 0.1 | 2 | SWC | 2.25 | 5/95 | 180 | 1 | 樹脂1 | IBM | 2.25 | 10 | 5/5 | 9.1 | 200 | 66.6 | 98.4 |
| 実施例4 | 0.1 | 2 | SWC | 0.90 | 6/94 | 180 | 1 | 樹脂2 | IBM | 4.10 | 10 | 8/2 | 9.1 | 200 | 94.6 | 96.8 |
| 実施例5 | 0.1 | 2 | SWC | 1.35 | 6/94 | 180 | 1 | 樹脂2 | IBM | 3.65 | 10 | 7/3 | 9.1 | 200 | 92.6 | 93.3 |
| 実施例6 | 0.1 | 2 | SWC | 1.35 | 5/95 | 180 | 1 | 樹脂3 | IBM | 3.65 | 10 | 7/3 | 9.1 | 180 | 85.1 | 98.5 |
| 実施例7 | 0.1 | 2 | SWC | 1.35 | 5/95 | 180 | 1 | 樹脂4 | IBM | 3.65 | 10 | 7/3 | 9.1 | 180 | 87.2 | 99.1 |

[0081] [表2]

表 2

| 水素添加反応工程 | | | | | | | | | | 反応結果 | | | |
|-------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|------------|-------------|--------------|-----|------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 触媒 | | 原料ポリマー溶液調製 | | | | | | | | 水素圧 | 反応温度 | 初期 核水素化率 3h時点 % | 最終 核水素化率 44h時点 % |
| 仕込み量 質量部 | Pd担持量 wt% | 樹脂種 | 第1の溶媒 質量部 (脱水後) | 第2の溶媒 質量部 (脱水後) | 原料液 質量部 | 樹脂濃度 wt% | 第1/第2 V/V | 水素圧 | 反応温度 | 初期 核水素化率 3h時点 % | 最終 核水素化率 44h時点 % | | |
| 比較例1 | 0.1 | 樹脂1 | IBM 3.15 | SWC 1.35 | 5.0 | 10 | 7/3 | 9.1 | 200 | 79.1 | 98.3 | | |
| 比較例2 | 0.1 | 樹脂1 | IBM 2.25 | SWC 2.25 | 5.0 | 10 | 5/5 | 9.1 | 180 | 47.7 | 98.8 | | |
| 比較例3 | 0.1 | 樹脂1 | IBM 2.25 | CH 2.25 | 5.0 | 10 | 5/5 | 9.1 | 180 | 49.3 | 99.1 | | |
| 比較例4 | 0.1 | 樹脂1 | IBM 2.25 | CH 2.25 | 5.0 | 10 | 5/5 | 9.1 | 180 | 38.1 | 94.7 | | |
| 比較例5 | 0.1 | 樹脂2 | IBM 3.15 | SWC 1.35 | 5.0 | 10 | 7/3 | 9.1 | 200 | 87.8 | 97.6 | | |
| 比較例6 | 0.1 | 樹脂3 | IBM 3.15 | SWC 1.35 | 5.0 | 10 | 7/3 | 9.1 | 180 | 78.7 | 98.3 | | |
| 比較例7 | 0.1 | 樹脂4 | IBM 3.15 | SWC 1.35 | 5.0 | 10 | 7/3 | 9.1 | 180 | 80.4 | 99.4 | | |

[0082] 図1には、樹脂1について、水素添加反応時間と核水素化率との関係を示す。水素化触媒を前還元して、還元処理後の水素化触媒とすることにより、水素化反応の反応速度を向上させることができることがわかる。

[0083] 本発明によれば、芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化（核水素化）することによる水素化重合体の製造方法において、水素添加反応の速度が向上することで、効率的に製造することができることが見出された。また、反応時間を短くすることにより、分子量の低下といったポリマーへのダメージを少なくすることが可能となるという効果も得られた。さらに、本発明の方法により得られた水素化重合体は、十分な耐熱性を有し、光学材料に用いるのに適している。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物系重合体の芳香環を水素化することによる水素化重合体の製造方法であって、
- 前記芳香族ビニル化合物系重合体が、第1のモノマー単位と第2のモノマー単位とを含み、
- 前記方法が、
- 水素化触媒を使用前に還元することと、
- 前記芳香族ビニル化合物系重合体、溶媒、および還元処理後の水素化触媒を用いて水素化反応を行うことにより水素化重合体を得ること
- と
- を含み、
- 前記溶媒が、少なくとも1種の第1の溶媒と、少なくとも1種の第2の溶媒とを含む混合溶媒であり、
- 前記第1の溶媒は、水素化前の芳香族ビニル化合物系重合体が溶解する溶媒であり、
- 前記第2の溶媒は、前記水素化重合体が溶解する溶媒である、
- 水素化重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記少なくとも1種の第1の溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびイソ酪酸メチルからなる群から選択される1種以上を含む、請求項1に記載の水素化重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記少なくとも1種の第2の溶媒が、シクロヘキサン、C9～C10アルキルシクロヘキサン、C7～C15モノアルキルシクロヘキサン、C8～C15ジアルキルシクロヘキサン、C9～C15トリアルキルシクロヘキサン、C10～C15テトラアルキルシクロヘキサン、シクロオクタン、C9～C15モノアルキルシクロオクタン、C10～C15ジアルキルシクロオクタン、C11～C15トリアルキルシクロオクタン、C12～C15テトラアルキルシクロオクタン、n-オクタン、およびn-デカンからなる群から選択される1種以上を

含む、請求項 1 または 2 に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項4] 前記第 1 の溶媒の沸点が 50℃以上、かつ、発火点が 400℃以上である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項5] 前記第 2 の溶媒の沸点が 80℃以上、かつ、発火点が 230℃以上である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項6] 前記第 1 のモノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、および 4-メトキシスチレンからなる群から選択される、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項7] 前記第 2 のモノマーが、無水マレイン酸、ブタジエン、シクロペンタジエン、およびイソプレンからなる群から選択される、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項8] 前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、スチレンとブタジエンの共重合体、およびスチレンとイソプレンの共重合体からなる群から選択される、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項9] 前記芳香族ビニル化合物系重合体が、スチレンと無水マレイン酸の共重合体である、請求項 8 に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項10] 前記芳香族ビニル化合物系重合体において、前記第 1 のモノマー単位と、前記第 2 のモノマー単位との重合比 (mol %) が、70 : 30 以上 100 : 0 未満である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項11] 水素化反応後に脱揮押出によって重合体の樹脂を形成することを含む、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項12] 水素化反応と脱揮押出の間に濃縮工程をさらに含む、請求項 1～1

1 のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

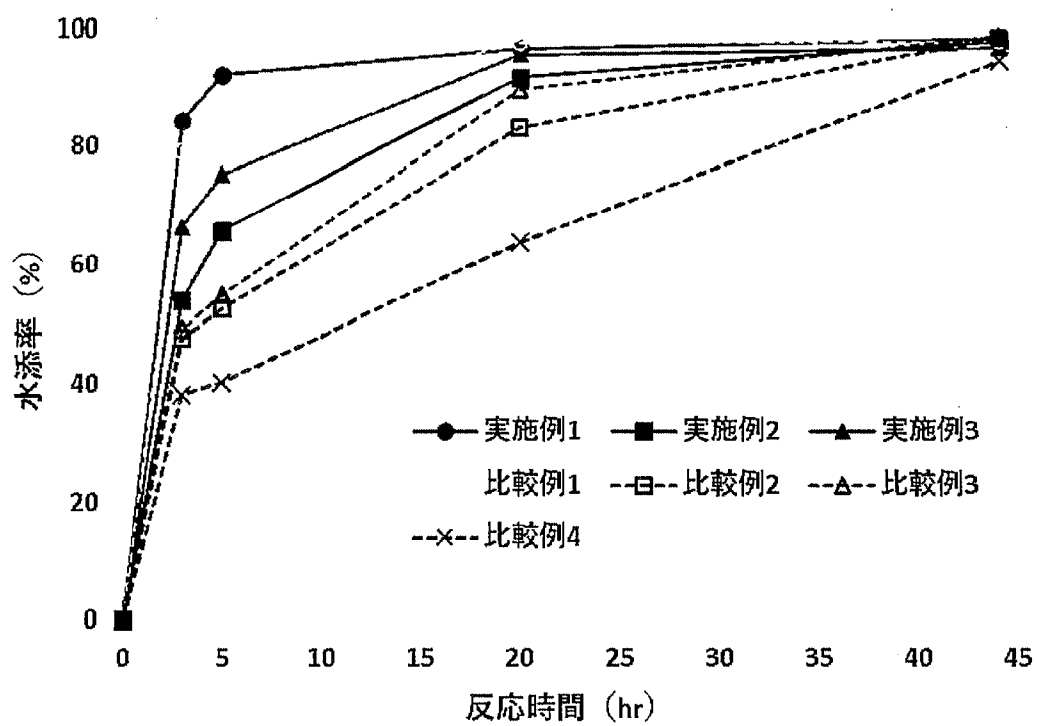
[請求項13] 前記少なくとも1種の第1の溶媒の前記少なくとも1種の第2の溶媒に対する質量比（第1の溶媒：第2の溶媒）が1：9～9：1である、請求項1～12のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項14] 前記水素化触媒が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムまたはニッケルを担持した固体触媒である、請求項1～13のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の水素化重合体の製造方法を含む、光学材料の製造方法。

[請求項16] 前記光学材料が、光学レンズである、請求項15に記載の光学材料の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014473

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|---|
| <i>C08F 8/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 212/00</i> (2006.01)i; <i>G02B 1/04</i> (2006.01)i FI: C08F8/04; C08F212/00; G02B1/04 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F8/04; C08F212/00; G02B1/04 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2009-51902 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 12 March 2009 (2009-03-12) claims, paragraphs [0014], [0016], [0020], [0036], [0039], [0040], [0045], [0049]-[0056] | 1-16 |
| Y | JP 2017-206687 A (MCPPI INNOVATION LLC) 24 November 2017 (2017-11-24) claims, paragraphs [0002], [0019]-[0023], [0037], [0042]-[0044], [0054], [0055], [0065], [0102]-[0126] | 1-16 |
| Y | JP 4-108809 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 09 April 1992 (1992-04-09) claims, column 6, line 19 to column 9, line 4, column 14, lines 4-10, column 14, line 15 to column 15, line 11, column 18, line 4 to column 20, line 3, column 22, line 14 to column 23, line 3, column 26, line 8 to column 34, table -1 | 1-16 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 June 2023 | | Date of mailing of the international search report 20 June 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014473

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| JP 2009-51902 | A | 12 March 2009 | (Family: none) |
| JP 2017-206687 | A | 24 November 2017 | (Family: none) |
| JP 4-108809 | A | 09 April 1992 | (Family: none) |

| | | |
|--|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/04(2006.01)i; C08F 212/00(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i FI: C08F8/04; C08F212/00; G02B1/04 | | |
| 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）） C08F8/04; C08F212/00; G02B1/04 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | JP 2009-51902 A (三菱瓦斯化学株式会社) 12.03.2009 (2009 - 03 - 12) 特許請求の範囲, [0014], [0016], [0020], [0036], [0039]-[0040], [0045], [0049]-[0056] | 1-16 |
| Y | JP 2017-206687 A (MCPPIノベーション合同会社) 24.11.2017 (2017 - 11 - 24) 特許請求の範囲, [0002], [0019]-[0023], [0037], [0042]-[0044], [0054]-[0055], [0065], [0102]-[0126] | 1-16 |
| Y | JP 4-108809 A (日本合成ゴム株式会社) 09.04.1992 (1992 - 04 - 09) 特許請求の範囲, 第6欄第19行-第9欄第4行, 第14欄第4-10行, 第14欄第15行-第15欄第11行, 第18欄第4行-第20欄第3行, 第22欄第14行-第23欄第3行, 第26欄第8行-第34欄表-1 | 1-16 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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抵触するものではなく、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 | 09.06.2023 | 国際調査報告の発送日 20.06.2023 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | |

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014473

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|-------------|-----|
| JP 2009-51902 A | 12.03.2009 | (ファミリーなし) | |
| JP 2017-206687 A | 24.11.2017 | (ファミリーなし) | |
| JP 4-108809 A | 09.04.1992 | (ファミリーなし) | |